3.3.1. *Aprendendo com Outro Controlador*

De maneira idêntica à apresentada em 2.1, pode-se treinar um perceptrão usando como supervisor um controlador conhecido. Como ilustra a figura 20, para dar conta do carácter temporal proveniente da memória do sistema, é necessário fornecer à rede não só a saída desejada num dados instante mas também um vector de entradas e saídas do sistema ocorridas em instantes anteriores ao actual.

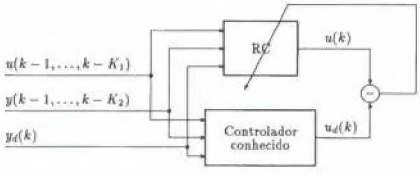

Fig. 20 Aprendizagem supervisada por outro controlador.

[Guez 88c] e [Kim 90] utilizam um método semelhante a este no treino de um perceptrão multi-camada que aprende com um humano a equilibrar um pêndulo invertido sobre uma plataforma móvel. A rede tinha acessíveis também as velocidades do pêndulo e da plataforma. [Guez 88c] verificou que conseguia obter melhores resultados se filtrasse previamente as reacções do supervisor humano e fez diversos testes à robustez do controlador obtido face a variações no sistema - massa da plataforma, massa e comprimento do pêndulo, fricção - tendo obtido pouca degradação no desempenho. [Tolat 88] aplica este método ao mesmo problema usando como dados de entrada para o controlador uma imagem (de 5 x 11 "pixels") do pêndulo na plataforma. [Guez 90] usa este método para controlar um manipulador. O perceptrão é treinado por um controlador convencional projectado através do conhecimento da forma geral da dinâmica e dos parâmetros característicos do manipulador.

3.3.2. *Invertendo a Dinâmica do Sistema a Controlar*

Com uma arquitectura baseada na apresentada na secção **2.2**, pode-se treinar um perceptrão de modo a que aprenda a dinâmica inversa do sistema a controlar. a figura 21 ilustra esse tipo de treino onde, como na arquitectura anterior, se fornece a RC a história da trajectória percorrida por S bem como da sua entrada guardadas em linha de atraso.

[Goldberg 89] treina um perceptrão para aprender a dinâmica inversa de um manipulador de duas juntas. Os dados de treino utilizados foram os ângulos nas juntas como entradas e os binários dos motores como saídas desejadas. Fazendo uma análise dos valores para onde os pesos convergem, conclui que a rede "constroi" filtros de aceleração e velocidade angular necessários para a determinação dos binários a aplicar nas juntas do manipulador. [Levin 91] e [SiraRamirez 91] utilizam também este método para treinar perceptrões para servirem de sistemas de controlo. No entanto, os exemplos tratados dizem respeito a sistemas simulados muito simples e só são testados nas trajectórias em que o controlador foi treinado.

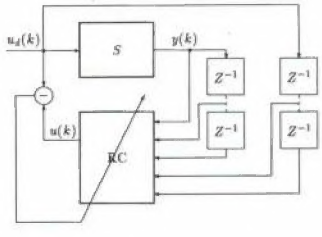

Fig. 21 RC é treinada de modo a aprender a dinâmica inversa de S.

3.3.3. *Modelizando o Comportamento Dinâmico com Redes Neuronais*

As duas soluções anteriores apresentam grandes desvantagens. Uma torna necessário o conhecimento prévio de um controlador convencional que tenha um bom desempenho. Outra é natural que apresente uma deficiente capacidade da generalização como se discutiu em **2.2**.

Uma maneira de obviar a estes problemas foi descrita em 2.4 para sistemas estáticos e consiste na utili-

zação de uma rede neuronal para modelizar o comportamento do sistema a controlar. Este método pode ser também aplicado ao controlo de sistemas dinâmicos. A figura 22 descreve o treino do perceptrão RS. Sendo este um sistema estático, para que este possa simular o comportamento de um sistema dinâmico, é preciso fornecer-lhe como entrada um vector de entradas e saídas passadas de *S*.

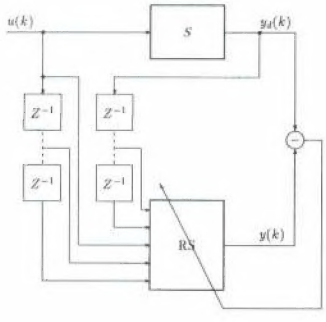

Fig. 22 O treino de RS de modo a simular o comportamento dinâmico de S.

Depois de treinado RS, procede-se ao treino da rede controladora RC como ilustra a figura 23. RC recebe como entrada, além da saída desejada $y_d(k)$, valores anteriores da entrada e saída do sistema. RS simula o comportamento de S recebendo as mesmas entradas que este e é usada para gerar a informação de treino para RC da maneira descrita na secção **2.4**.

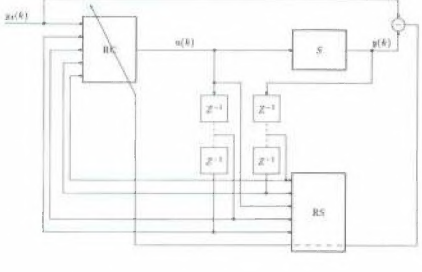

Fig. 23 A aprendizagem da rede controladora RC. A informação de treino é fornecida pela rede RS previamente treinada.

[Jordan 90] aplica este método para treinar um perceptrão para o problema de equilibrar o pêndulo mas faz acessíveis também ao controlador as velocidades da plataforma e do pêndulo. Em [Narendra 90] e [Narendra 91] é estudado profundamente este tipo de aprendizagem para controladores embora só seja testado em sistemas simulados sem realidade física.

Como se pode ver pela figura 23, no instante *k* várias decisões de controlo além da actual, $u(k)$, afectam RC (e *S* também pois é um sistema com memória). É então lógico pensar em penalizar pelo erro $e(k) = y_d(k) - y(k)$ não só $u(k)$ mas também valores anteriores do sinal de controlo, $u(k - 1)$, $u(k - 2)$, ..., $u(k - K)$. Isto consegue-se através do algoritmo da "Back-Propagation-Trough-Time" [Rumlhart 86]. Em [Nguyen 90] é utilizada a BPTT num problema de controlo cinemático onde o raciocínio anterior é perfeitamente aplicável pois a imposição da saída desejada para o sistema é feita só num instante muito posterior àquele em que é aplicado o sinal de controlo.

4. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Não obstante estarem numa fase inicial de desenvolvimento, as redes neuronais têm provado ser uma alternativa importante aos métodos clássicos de controlo adaptativo.

Se o sistema a controlar é desconhecido *à priori*, tem grandes não-linearidades ou tem variações ao longo do tempo, as vantagens dos controladores apresentados ao longo deste texto são evidentes pois o projecto de controladores convencionais baseia-se numa série de simplificações do problema em questão (que têm que ser feitas para permitir o tratamento matemático necessário) que nem sempre levam a bons resultados.Quando se tratam de sistemas reais, em que as incertezas sobre as modelizações existentes são constantes, os modelos conexionistas parecem ser então os mais indicados para o seu controlo. Mesmo em sistemas para os quais se conseguem bons desempenhos pelos métodos clássicos de controlo, as redes neuronais

BIBLIOTECA I.S.T.

apresentam diversas vantagens, podendo-se salientar:

- Não serem precisas leis de controlo explícitas pois o controlador pode aprender através de exemplos.
- Robustez ao efeito de parâmetros não modelizados devido às características de generalização apresentadas pelas redes neuronais.
- As decisões de controlo serem rápidas como consequência do processamento paralelo.
- Tolerância a falhas devido à representação distribuída da informação.

A vasta área do controlo de sistemas tem motivado os investigadores para o mais variado tipo de utilização de redes neuronais. O controlo inteligente é um dos campos que não foi focado ao longo do texto. Quando o sistema a controlar tem que actuar sobre áreas de grande incerteza, torna-se necessário a intervenção humana. [Bavarian 88] faz um resumo de soluções automáticas para este problema: "expert systems", "fuzzy sets" e redes neuronais. Problemas específicos do campo da robótica têm também sido resolvidos por métodos conexionistas: [Martinetz 90] e [Smagt 91] dedicam-se ao problema da coordenação visual-motora num manipulador, [Parten 90] e [Park 90] tratam o problema do planeamento de trajectórias. O campo da modelação e identificação de sistemas, de grande importância para a área do controlo, motiva também trabalho de integração das redes neuronais no formalismo clássico existente [Chen 91].

Outro tipo de modelos conexionistas não referidos no texto, têm também sido utilizados no controlo de sistemas: algoritmos genéticos [Marivcic 91], "Radial Basis Functions" ([Sanner 91a], [Sanner 91b] e [Polycarpou 91]).

As redes neuronais e o seu estudo receberam muitos impulsos provindos da intenção de perceber o funcionamento do cérebro. No entanto, nos últimos anos, muito desenvolvimento se fez na área das aplicações sem a preocupação de reproduzir o que acontece no sistema nervoso. [Daunicht 88] apresenta este facto como justificação de que é preciso continuar a estudar o funcionamento do sistema nervoso mesmo que o que se vá descobrindo não tenha impacto imediato em aplicações tecnológicas. De facto, alguns artigos têm sido publicados na área que liga a ciência do cérebro e do sistema nervoso à robótica[13]: [Gardner 88] descreve como os sensores de tacto da mão detectam "features" de superfície e como esta informação é processada no sistema nervoso central sugere que os mecanismos de processamento paralelo usados pela mão podem ser úteis para desenvolver controladores inteligentes para "mãos-robot", [Eckmiller 90] faz o controlo cinemático de um manipulador baseado no sistema motor biológico.

Sendo uma área de desenvolvimento muito recente, a aplicação de modelos conexionistas ao controlo de sistemas sofre naturalmente um crescimento muito grande e um tanto desordenado. Para além do aperfeiçoamento das técnicas descritas neste texto através da sua aplicação a diversos problemas, muitas sugestões se podem fazer sobre a orientação a dar a trabalhos futuros. No entanto, as direcções de estudo e investigação que apresento em seguida, parecem-me fundamentais para o desenvolvimento desta área:

- Redes Neuronais. Ao contrário do sistema nervoso biológico, as redes neuronais artificiais existentes não lidam de maneira fácil com problemas de natureza temporal. Para o campo do controlo dinâmico estes problemas são de importância fundamental pelo que o aperfeiçoamento dos modelos conexionistas existentes deve motivar o esforço dos investigadores.

[13] [Pellionisz 88] designa a unificação destas áreas como "Neurobotics".

- Modelação e Identificação de Sistemas. A teoria já muito desenvolvida neste campo deve evoluir no sentido de contemplar os modelos conexionistas em desenvolvimento e que podem ser usados para o treino de controladores.
- Teoria do Controlo Multivariável e Não-Linear. Os sistemas de controlo que incluem redes neuronais devem ser estudados pelos métodos clássicos da Teoria do Controlo. Nomeadamente a estabilidade dos sistemas globais nas fases de aprendizagem e funcionamento deve ser cuidadosamente estudada.
- Controlo Adaptativo. A aplicação das redes neuronais ao controlo de sistemas deve ser comparada com outros métodos de controlo adaptativo para os quais já existe um estudo aprofundado sobre os efeitos da adptação dinâmica dos parâmetros do controlador.

A procura de novas arquitecturas de treino de redes neuronais para a resolução de problemas de controlo com diversos objectivos[14] deve motivar o trabalho dos investigadores que se dedicarem à integração de todas estas áreas.

BIBLIOGRAFIA

[Aguiar 90] Pedro Q. Aguiar and Luis B. Almeida.
Redes Neuronais - Aplicação ao Controlo de Sistemas.
Relatório Interno, Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores, Lisboa, Portugal, Outubro 1990.

[Albus 72] J.S. Albus.
Theorical and Experimental Aspects of a Cerebellar Model.
PhD thesis, University of Maryland, U.S.A., 1972.

[Anderson 87] Charles W. Anderson.
Strategy Learning with Multilayer Connectionist Representations.
Technical Report 87-509.3, GTE Laboratories Incorporated, Waltham, U.S.A., April 1987.

[ArteagaBravo 90] Francisco J. Arteaga-Bravo.
Multilayer back-propagation network for learning the forward and inverse kinamatics equations.
In Maureen Caudill, editor, *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks, Washington, D. C., January, 1990,* Lawrence Erlbaum Associates Publishers, Hillsdale, New Jersey, 1990.

[Barto 88] Andrew G. Barto, Richard S. Sutton, and Charles W. Anderson.
Neuronlike adaptive elements that can solve difficult learning control problems.
In James A. Anderson and Edward Rosenfeld, editors, *NEUROCOMPUTING - Fundations of Research,* chapter 32, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1988.
(From IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics SMC - 13:834846).

[Barto 90] Andrew G. Barto.
Connections learning for control: an overview.
In W. Thomas Miller, III, Richard S. Sutton, and Paul J. Werbos, editors, *Neural Networks for Control,* chapter 1, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1990.

[Bavarian 88] Behnam Bavarian.
Introduction to neural networks for intelligent control.
IEEE Control Systems Magazine, April 1988.

[Carter 90] Michael J. Carter, Franklin J. Rudolph, and Adam J. Nucci.
Operational fault tolerance of CMAC networks.
In David S. Touretzky, editor, *Advances in Neural Information Processing Systems 2 (Proceedings of the 1989 IEEE Conference on NIPS, Denver, Colorado, November, 1989),* Morgan Kaufmann Publishers, San Mateo, California, 1990.

[Chen 91] S. Chen and S. A. Billings.
Neural networks for non-linear dynamic system modelling and identification. 1991.
(Submitted to the Int. J. Control, Special Issue on Intelligent Control).

[Craig 86] John J. Craig.
Introduction to Robotics - Mechanics & Control.
Addison-Wesley Publishing Company, January 1986.

[14] Objectivos vários como por exemplo os definidos em termos de dispêndio mínimo de energia no controlo, menor erro no seguimento da trajectória, etc.

[Cruse 90] Holk Cruse and Michael Bruwer.
A simple network controlling the movement of a three joint planar manipulator.
In R. Eckmiller, G. Hartmann, and G. Hauske, editors, *Parallel Processing in Neural Systems and Computers*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.

[Daunicht 88] Wolfgang J. Danicht.
Neural networks mediating linearizable dynamic redudant sensori-motor reflexes characterized by minimum of hermitian norm.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988*, IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Demers 92] David Demers and Kenneth Kreutz-Delgado.
Learning global direct inverse kinematics.
1992.
(To appear).

[Eckmiller 90] Rolf Eckmiller.
Neural computers for motor control.
In R. Eckmiller, editor, *Advanced Neural Computers*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.

[Elsey 88] Richard K. Elsley.
A learning architecture for control based on back-propagation neural networks.
In Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988, IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Farotimi 90] O. Farotimi, A. Dembo, and T. Kailath.
Neural network weight matrix synthesis using optimal control techniques.
In David S. Touretzky, editor, *Advances in Neural Information Processing Systems 2 (Proceedings of the 1989 IEEE Conference on NIPS, Denver, Colorado, November, 1989)*, Morgan Kaufmann Publishers, San Mateo, California, 1990.

[Gardner 88] Esther P. Gardner.
What thr robot's hand should tell the robot's brain: feature detection in a biological neural network.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988*, IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Goldberg 89] Ken Goldberg and Barak Pearlmutter.
Using a neural network to learn the dynamics of the CMU direct-drive arm II.
In David S. Touretzky, editor, *Advances in Neural Information Processing Systems 2 (Proceedings of the 1988 IEEE Conference on NIPS, Denver, Colorado, November, 1989)*, Morgan Kaufmann Publishers, San Mateo, California, 1989.

[Goodwin 80] G. C. Goodwin, P. J. Ramadge, and P. E. Caines.
Discrete time multivariable adaptive control.
IEEE Transactions Automatic Control, June 1980.

[Guez 87] Allon Guez, James Eilbert, and Moshe Kam.
Neuromorphic architecture for adaptive robot control: a preliminary analysis.
In Maureen Caudill and Charles Butler, editors, *Proceedings of the IEEE First International Conference on Neural Networks, San Diego, California, June, 1987, SOS* Printing, San Diego, California, 1987.

[Guez 88a] Allon Guez and Ziauddin Ahmad.
Solution to the inverse kinematics problem in robotics by neural networks.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988*, IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Guez 88b] Allon Guez, James Eilbert, and Moshe Kam.
Neural network architecture for control. *IEEE Control Systems Magazine*, April 1988.

[Guez 88c] Allon Guez and John W. Selinsky.
A neuromorphic controller with human teacher.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988*, IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Guez 90] Allon Guez and John W. Selinsky.
A neurocontroller with guaranted performance for rigid robots.
In Maureen Caudill, editor, *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks, Washington, D. C., January, 1990*, Lawrence Erlbaum
Associates Publishers, Hillsdale, New Jersey, 1990.

[Hormel 90] Michael Hormel.
A self-organizing associative memory system for control applications.
In David S. Touretzky, editor, *Advances in Neural Information Processing Systems 2 (Proceedings of the 1989 IEEE Conference on NIPS, Denver, Colorado, November, 1989)*, Morgan Kaufmann Publishers, San Mateo, California, 1990.

[Hosogi 90] Shinya Hosogi.
Manipulator control using layered neural network model with self-organizing mechanism.

In Maureen Caudill, editor, *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks, Washington, D. C., January, 1990,* Lawrence Erlbaum
Associates Publishers, Hillsdale, New Jersey, 1990.

[Iiguni 91] Y. Iiguni, H. Sakai, and H. Tokumaru.
A nonlinear regulator design in the presence of system uncertainties using neural networks.
IEEE Transactions on Neural Networks, 2(4):410-417, July 1991.

[Jordan 88] M. I. Jordan.
Supervised Learning and Systems with Excess Degrees of Freedom.
COINS Technical Report 88-27, Department of Computer Science and Information, University of Massachussets, Amherst, 1988.

[Jordan 90] Michael I. Jordan and Robert A. Jacobs.
Learning to control an unstable system with forward modeling.
In David S. Touretzky, editor, *Advances in Neural Information Processing Systems 2 (Proceedings of the 1989 IEEE Conference on NIPS, Denver, Colorado, November, 1989),* Morgan Kaufmann Publishers, San Mateo, Califomia, 1990.

[Josin 88a] G. Josin.
Neural-space generalization of a topological transformation.
Biological Cybernetics, 21(59):283-290, 1988.

[Josin 88b] G. Josin, D. Charney, and D. White.
Robot control using neural networks.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988,* IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Karakasoglu 91] A. Karakasoglu, S. I. Sudharsanan, and M. K. Sundareshan.
Identification and decentralized adaptive control of robotic manipulators using dynamical neural networks.
In *Proceedings of the 1991 IEEE Conference on Decision & Control, Brighton, UK, December,* 1991.

[Katayama 91] Masazumi Katayama and Mitsuo Kawato.
Learning trajectory and force control of an artificial muscle arm by parallelhierarchical neural network model.
In Richard P. Lippmann, John E. Moody, and David S. Touretzky, editors, *Advances in Neural Information Processing Systems 3 (Proceedings of the 1990 IEEE Conference on NIPS, Denver, Colorado, November, 1990),* Morgan Kaufmann Publishers, San Mateo, California, 1991.

[Kawato 90] Mitsuo Kawato.
Feedback-error-learning neural network for supervised motor learning.
In R. Eckmiller, editor, *Advanced Neural Computers,* Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.

[Kim 90] Yoo Seok Kim and Jang Gyu Lee.
Design of a pole-balancing controller using neural networks.
In Maureen Caudill, editor, *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks, Washington, D. C., January, 1990,* Lawrence Erlbaum
Associates Publishers, Hillsdale, New Jersey, 1990.

[Kraft III 90] L. Gordon Kraft, III and David P. Campagna.
A summary comparison of CMAC neural network and traditional adaptive control systems.
In W. Thomas Miller, III, Richard S. Sutton, and Paul J. Werbos, editors, *Neural Networks for Control,* chapter 1, MIT Press, Cambridge, assachusetts, 1990.

[Krose 91] Ben J. A. Krose and P. Patrick van der Samgt.
An Introduction to Neural Networks.
The University of Amsterdam, The Netherlands, fourth edition, September 1991.

[Kumar 90] Sanjay S. Kumar and Allon Guez.
Adaptive pole placement for neurocontrol.
In Maureen Caudill, editor, *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks, Washington, D. C., January, 1990,* Lawrence Erlbaum Associates Publishers, Hillsdale, New Jersey, 1990.

[Leahy 91] Michael B. Leahy, Mark A. Johnson, and Steven K. Rogers.
Neural network payload estimation for adaptive robot control.
IEEE Transactions on Neural Networks, 2(1):93-100, January 1991.

[Levin 91] Esther Levin, Raanan Gewirtzman, and Gideon F. Inbar.
Neural network architecture for adaptive system modeling and control.
The Official Journal of the International Neural Network Society, 4(2): 185--192, 1991.

[Marivcic 91] Borut Marivcic.
Genetically programmed neural network for solving pole-balancing problem.
In Teuvo Kohonen, Kai Makisara, Olli Simula, and Jari Kangas, editors, Artificial Neural Networks (Proceedings of the ICANN-91, Espoo, Finland, June, 1991), Elsevier Science Publishing

Company B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1991.

[Martinetz 90] Thomas M. Martinetz, Helge J. Ritter, and Klauss J. Sculten. Three-dimensional neural for learning visuomotor coordination of a robot arm. *IEEE Transactions on Neural Networks,* 1(1):131-136, March 1990.

[Miyamoto 88] Hiroyuki Miyamoto, Mitsuo Kawato, and Ryoji Suzuki. Feedback-error-learning neural network for trajectory control of a robotic manipulator. *The Official Journal of the International Neural Society,* 1(3), 1988.

[Morse 80] A. S. Morse Global stability of parameter adptive systems. *IEEE Transactions Automatic Control,* June 1980.

[Narendra 90] Kumpati S. Narendra and Kannan Parthasarathy. Identification and Control of dynamical systems using neural networks. *IEEE Transactions on Neural Networks,* 1(1):4-27, March 1990.

[Narendra 91] Kumpati S. Narendra and Kannan Parthasarathy. Gradient methods for the optimization of dynamical systems containing neural networks. *IEEE Transactions on Neural Networks, 2(2):252-262,* March 1991.

[Nguyen 90] Derrick Nguyen and Bernard Widrow. The truck backer-upper: an example of self-learning in neural networks. In W. Thomas Miller, III, Richard S. Sutton, and Paul J. Werbos, editors, *Neural Networks for Control,* chapter 1, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1990.

[Park 90] Jun Park and Sukhan Lee. Neural computation for collision-free path planning. In Maureen Caudill, editor, *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks, Washington, D. C., January, 1990,* Lawrence Erlbaum Associates Publishers, Hillsdale, New Jersey, 1990.

[Parten 90] C. R. Parten, R. M. Pap, and C. Thomas. Neurocontrol applied to telerobotics for the space shuttle. In *Proceedings of the International Neural Network Conference, Paris, France, July, 1990,* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1990.

[Pearlmutter 88] Barak Pearlmutter. *Manipulator Control using a Connctionist Network.* Thesis Proposal, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, May 1988.

[Pellionisz 88] A. J. Pellionisz. Intelligent decisions and dynamic coordination: properties of geometrical representation by generalized frames intrinsic to neural and robotic systems. In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988,* IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Polycarpou 91] Marios M. Polycarpou and Petros A. Ioannou. Identification and Control of Nonlinear Systems Using Neural Network Models: Design and Stability Analysis. Technical Report 90-09-01, University of Southern California, Los Angeles, U.S.A., September 1991.

[Psaltis 87] Demetri Psaltis, Athanasios Siders, and Alan Yamamura. Neural controllers. In Maureen Caudill and Charles Butler, editors, *Proceedings of the IEEE First International Conference on Neural Networks, San Diego, California, June, 1987,* SOS Printing, San Diego, California, 1987.

[Psaltis 88] Demetri Psaltis, Athanasios Siders, and Alan Yamamura. A multilayered neural network controller. *IEEE Control Systems Maga~ine,* April 1988.

[Rosen 91] Bruce E. Rosen, James M. Goodwin, and Jacques J. Vidal. Adaptive range coding. In Richard P. Lippmann, John E. Moody, and David S. Touretzky, editors, *Advances in Neural Information Processing Systems 3 (Proceedings of the 1990 IEEE Conference on NIPS, Denver, Colorado, November, 1990),* Morgan Kaufmann Publishers, San Mateo, California, 1991.

[Rumelhart 86] D. E. Rumelhart, G. E. Hinton, and R. J. Williams. Learning internal representations by error propagation. In Jerome A. Feldman, Patrick J. Hayes, and David E. Rumelhart, editors, *Parallel Distributed Processing - Explorations in the Microestructures of Cognition,* chapter 8, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1986.

[Sanner 91a] Robert M. Sanner and Jean-Jacques E. Slotine. *Gaussian Networks for Directive Adaptive Control.* Technical Report NSL-910503, Nonlinear Systems Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, May 1991.

[Sanner 91b] Robert M. Sanner and Jean-Jacques E. Slotine. *Stable Adaptive Control and Recursive Identification Using Radial Gaussian Networks .*

Technical Report NSL-910503, Nonlinear Systems Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, May 1991.

[Schmidhuber 90a] J. H. Schmidhuber.
A local learning algorithm for dynamic feedforward and recurrent networks.
Report FKI-124-90, Technische Universitat Munchen, Institut fur Informatik, Munchen, West Germany, February 1990.

[Schmidhuber 90b] J. H. Schmidhuber.
Making the world differentiable: On using supervised learning fully recurrent networks for dynamic reinforcement learning and planning in nonstationary environments.
Report FKI-124-90, Technische Universitat Munchen, Institut fur Informatik, Munchen, West Germany, February 1990.

[Schmidhuber 90c] J. H. Schmidhuber.
Networks Adjusting Networks. Report FKI- 124-90, Technische Universitat Munchen, Institut fur Informatik, Munchen, West Germany, February 1990.

[SiraRamirez 91] Hebertt J. Sira-Ramirez and Stanislaw H. Zak.
The adaptation of perceptrons with applications to inverse dynamics identification of unknown dynamic systems.
IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 21(3):634-643, June 1991.

[Smagt 91] P. Patrick van der Smagt.
A real-time learning neural robot controller.
In Teuvo Kohonen, Kai Makisara, Olli Simula, and Jari Kangas, editors, Artificial Neural Networks (Proceedings of the ICANN-91, Espoo, Finland, June, 1991), Elsevier Science Publishing Company B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1991.

[Sobajic 88] Dejan J. Sobajic.
Intelligent control of the INTELPLEDEX 605T robot manipulator.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July,* 1988, IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Sudharsanan 91] Subramania I. Sudharsanan and Malur K. Sundareshan.
A Simple Learning Algorithm for Recurrent Dynamic Networks with Applications to Associative Memory Design and Nonlinear Mapping.
Technical Report, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Arizona, Tucson, Arizona, 1991.

[Tanaka 91] Ken-ichi Tanaka, Masako Shimizu, and Kazuo Tsuchiya.
A solution to an inverse kinematics problem of a redundant manipulator using neural networks.
In Teuvo Kohonen, Kai Makisara, Olli Simula, and Jari Kangas, editors, ArtificialNeural Net~Dorks (Proceedings of the ICANN-91, Espoo, Finland, June, 1991), Elsevier Science Publishing Company B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1991.

[Thrun 91] Sebastian B. Thrun and Knut Moller.
On planning and exploration in nondiscrete environments. 1991.
(Submitted to the Journal of Machine Leaming).

[Tolat 88] Viral V. Tolat and Bemard Widrow.
An adaptive "broom balancer" with visual inputs.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988,* IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Tsutsumi 87] Kazuyoshi Tsutsumi and Haruya Matsumoto.
Neural computation and learning strategy for manipulator position control.
In Maureen Caudill and Charles Butler, editors, *Proceedings of the IEEE First International Conference on Neural Networks, San Diego, California, June, 1987,* SOS Printing, San Diego, California, 1987.

[Tsutsumi 88] Kazuyoshi Tsutsumi, Koichi Katayama, and Haruya Matsumoto.
Neural computation for controlling the configuration of 2-dimensional truss structure.
In *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, San Diego, California, July, 1988,* IEEE San Diego section Publishers, 1988.

[Tulunay 91] Ersin Tulunay.
Introduction to neural networks and their application to process control.
In Erol Gelenbe, editor, Neural Net orks - *Advances and Applications,* Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1991.

[Werbos 90] Paul J. Werbos.
A menu of designs for reinforcement learning over time.
In W. Thomas Miller, III, Richard S. Sutton, and Paul J. Werbos, editors, *Neural Networks for Control,* chapter 3, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1990.

[Wemtges 90] Heinz W. Werntges.
Delta rule-based neural networks may be applicable to a control task that does not provide a "teacher".
In R. Eckmiller, G. Hartmann, and G. Hauske, editors, *Parallel Processing in Neural Systems and Computers,* Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.

THE CONCEPTS OF "GORCE" AND "GHEAT": WHAT IS THE PROBLEM WITH THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS? *

Rodrigo de Abreu
Centro de Electrodinâmica, Instituto Superior Técnico

ABSTRACT

An analysis of the movement of a piston under the action of a constant gravitational field g and of the particle collisions of a gas can explain the difficulty of ascribing a physical meaning to the concept of force.
The idea of force very naturally arises out of the anthropomorphic notion of weight. Newton's law $f=\frac{dp}{dt}$ is a tautology as long as we have no definition of f which obviously cannot be defined as being "the product of mass by acceleration" or as "the variation of the quantity of movement in order to time". As pointed out by Feynman, "Gorce is the rate of change of position", meaning that any definition is necessarily right, because for such a law to have physical meaning the concept of Gorce should be introduced independently of the variation of position in order to time (Feynman, Leighton and Sands 1976). In fact, the analysis of the previously mentioned movement of a piston shows that the force quantities are introduced independenty of the $\frac{dp}{dt}$ of the body considered, although they can be related to this quantity. The "force" due to weight results only from the fact that the acceleration of gravity for all bodies is g, $g=\frac{d^2x}{dt^2}$ or obviously $mg=m\frac{d^2x}{dt^2}$. The force due to the particle collisions merely results from the global momentum conservation. This latter force is interpreted as the overlapping of an emitted beam and an absorbed beam. Such an interpretation makes it possible to show that for systems of variable mass f as $\frac{dp}{dt}$ is an entity without physical meaning (Som-

1. THE CONCEPT OF FORCE, THE ENERGY CONSERVATION PRINCIPLE AND THE 1ST PRINCIPLE OF THERMODYNAMICS

1.1. Construction of a model:

Comparison between a piston and a variable mass system

In other previous analyses (Abreu Faro and Abreu, 1987; Abreu 1993 a,b,c) the difficulties associated with the concept of force appeared in connection with a concrete situation, the calculation of the movement of a piston under the action of gravity and the effect of collisions of a gas particles. The idea of force arises quite naturally, out of the anthropomorphic notion of weight. Newton´s law $\mathbf{f}=\frac{d\mathbf{p}}{dt}$ is a tautology as long as f is not defined, and it is obvious that **f** cannot be defined as "the product of mass by acceleration" or "the variation of quantity of movement in order to time".

As pointed out by Feynman, "**Gorce** is the rate of change of position", meaning that a definition is necessarily right because it states absolutely nothing new, since for this law to be of physical interest it would be necessary for the concept of **Gorce** to be introduced independently of the variation of position in order to time (Feynman, Leighton and Sands, 1976).

In fact, when we introduce equation (14), gravitational force is introduced, and the force due to the collisions of the gas particles and these quantities were introduced independently of $\frac{d\mathbf{p}}{dt}$. For example, if the body is at rest, the force due to the particle collisions is f_{co}, which is different from zero, although $\frac{dp}{dt}=0$.

Let us now see how we can construct **f** = m**a** as a quantity derived from the momentum conservation.

We shall, for the purpose, consider the following figures:

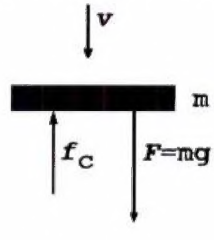

Fig.1 A piston under the action of a dynamic pressure due to the collisions of a particle beam and the force of gravity. The piston moves at velocity **v** and has mass m.

* Work presented at the 4th International Conference on Teaching of Physics, TMP-STATPHYS BADAJOZ'92 and at FISICA'92, UTAD, Vila Real, Portugal.

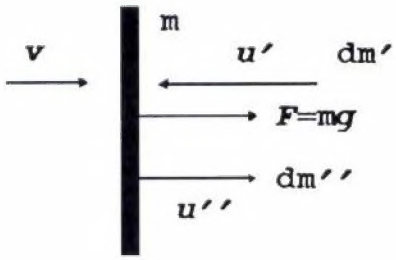

Fig. 2 Mass m under the action of the force due to ejection of mass dm" at velocity u", to absorption of dm' at velocity u', and to the force of gravity **F**. Mass m is schematically represented and moves at velocity **v**.

The schematic representation of Fig.1 and 2 makes it easy to associate the model previously treated of a piston in motion subject to its own weight and the force due to the collisions of a unidimensional beam, f_c, with the model of a mass m emitting mass dm", at velocity u" and absorbing a mass dm' at velocity u'.

In fact it is possible to interpret the beam reflected on the piston surface as being composed of a part which is absorbed, and of another part which is emitted, both with the same mass, and, when the piston is moving, with different velocities on the laboratory frame, u' and u".

We might see the piston mass as composed of a part we can call m', increased by dm', and of another part, m", decreased by dm", the mass, however, remaining constant.

$$m = m' + m''$$
$$dm = 0 = dm' + dm'' \qquad (1)$$

If we apply the conservation of the quantity of movement to a mass m ejecting a small mass dm, we obtain the following equation:

$$\frac{d(m\mathbf{v})}{dt} = \mathbf{u}\frac{dm}{dt}, \qquad (2)$$

where m**v** is the velocity of mass m and **u** the velocity of mass dm.
If, simultaneously, there exists a force **F** acting upon m, the equation will be (Sommerfeld 1966)

$$\frac{d(m\mathbf{v})}{dt} = \mathbf{u}\frac{dm}{dt} + \mathbf{F}. \qquad (3)$$

In this way, and under the conditions of the piston, we can write

$$\frac{d(m\mathbf{v})}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{u}'\frac{dm'}{dt} + \mathbf{u}''\frac{dm''}{dt}. \qquad (4)$$

Because the mass is constant,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm'}{dt} + \frac{dm''}{dt} = 0 \quad . \qquad (5)$$

We therefore have

$$\left(\frac{dm'}{dt}\right)\mathbf{v} + \left(\frac{dm''}{dt}\right)\mathbf{v} + \frac{m d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} + \left(\frac{dm'}{dt}\right)\mathbf{u}' + \left(\frac{dm''}{dt}\right)\mathbf{u}'' \qquad (6)$$

or

$$\frac{m d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} + (\mathbf{u}' - \mathbf{v})\frac{dm'}{dt} + (\mathbf{u}'' - \mathbf{v})\frac{dm''}{dt} \quad . \qquad (7)$$

merfeld 1966), which allows to identify a controversy: *the concept of force and the First Principle of Thermodynamics-the notion of* **gheat**.

RESUMO

A análise do movimento de um êmdolo sob a acção de um campo gravitacional g constante e das colisões das partículas de um gás permite explicitar a dificuldade de atribuir significado físico ao conceito de força.
A ideia de força surge muito naturalmente da noção antropomórfica de peso. A lei de Newton $f = \frac{dp}{dt}$ é uma tautologia enquanto não se definir **f** que evidentemente não pode ser definida como sendo "o produto da massa pela aceleração" ou como "a variação da quantidade de movimento em ordem ao tempo". Como salientou Feynman, "a Gorce is the rate of change of position", querendo com isto afirmar que qualquer definição está necessariamente certa, dado que para que tal lei tivesse significado físico, o conceito de **Gorce** deveria ser introduzido de forma independente da variação de posição em ordem ao tempo (Feynman, Leighton and Sands, 1976). De facto, na análise do movimento do êmbolo anteriormente referido, as grandezas força são introduzidas independentemente de $\frac{dp}{dt}$ do corpo considerado, embora possam ser relacionadas com esta quantidade. A "força" devido ao peso resulta tão somente do facto de a aceleração da gravidade para todos os corpos ser g, $g = \frac{d^2x}{dt^2}$, ou evidentemente $mg = m\frac{d^2x}{dt^2}$. A força devido às colisões das partículas resulta apenas da conservação de momento, em termos globais. Esta ultima força é interpretada como a sobreposição de um feixe emitido e de um feixe absorvido. Tal interpretação permite mostrar que para sistemas de massa variável, f como $\frac{dp}{dt}$ é uma entidade que não tem sentido físico (Sommerfeld 1966), o que permite identificar uma controvérsia: *o conceito de força e o Primeiro Princípio da Termodinâmica*-a noção de **galor**.

BIBLIOTECA I.S.T.

Now $(\mathbf{u}' - \mathbf{v}) = \mathbf{v}'$ is the velocity of mass dm' on the piston frame and $(\mathbf{u}'' - \mathbf{v}) = -\mathbf{v}'$ the velocity of dm".

Since

$$\frac{dm'}{dt} = -\frac{dm''}{dt}, \tag{8}$$

we have

$$\frac{m d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} + 2\mathbf{v}'\frac{dm'}{dt}, \tag{9}$$

or

$$\frac{m d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} + 2(\mathbf{u}' - \mathbf{v})\frac{dm'}{dt}. \tag{10}$$

The term $2(\mathbf{u}' - \mathbf{v})\frac{dm'}{dt}$ can be easily interpreted. It correspons to force $\mathbf{f}_c$. (Abreu Faro and Abreu 1987).

In fact

$$2(\mathbf{u}' - \mathbf{v})\frac{dm'}{dt} = 2\mathbf{u}'\left(\frac{dm'}{dt}\right)\left(1 - \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{u}'}\right), \tag{11}$$

corresponds to

$$f_c = f_{c0}\left(1 - \frac{\dot{x}}{u}\right)$$

where

$$2\mathbf{u}'\left(\frac{dm'}{dt}\right) \qquad f_{c0}$$

and

$$\left(1 - \frac{\dot{x}}{u}\right) \qquad \left(1 - \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{u}'}\right).$$

We can therefore interpret the force exerted on the piston due to the collisions of gas particles as a superposition of the forces due to an absorbed particle beam and to an emitted particle beam.

On the other hand we see that in a variable mass system the force is given by $(\mathbf{u}' - \mathbf{v})\frac{dm'}{dt}$ for an absorbed beam or, equally, for an emitted beam, as can be checked from (7) to (10).

It is obvious that if the physical meaning is not considered, we can introduce the following quantities which we shall call **gorces**, symbolically represented by **g**:

$$\mathbf{g} = \frac{d\mathbf{p}'}{dt},$$

where, in the situation previously analysed,

$$\mathbf{g} = \boldsymbol{F} + \boldsymbol{u}\frac{dm'}{dt}.$$

We can, therefore identify several "forces":

1. $\mathbf{f}_1 = \mathbf{F} + \mathbf{f}'_1$

where

$$\boldsymbol{f}'_1 = \boldsymbol{u}\frac{dm'}{dt}.$$

2. $\mathbf{f}_2 = \mathbf{F} + \mathbf{f}'_2$

where

$$\boldsymbol{f}'_2 = (\boldsymbol{u} - \boldsymbol{v})\frac{dm'}{dt}.$$

Quantities f_1 and f'_1 are entities without physical meaning, while $\mathbf{f}_2$, $\mathbf{f}'_2$ and $\mathbf{F}$ are entities whose physical meaning is ultimately derived from the physical meaning of the momentum conservation and, as we shall see next, from energy conservation.

This "arbitrariness" in the definition of "force" originated a controversy which can be easily solved if the previous analysis is taken into consideration.

1.2 Identification of a controversy:

the concept of force and the First Principle of Thermodynamics – the notion of **gheat**.

As already noted, we can consider various forces with physical meaning. One of these, gravitational force **F**, may be associated with the potential energy $E_{pot} = V$,

$$\mathbf{F} = -\mathbf{d}V \tag{14}$$

where $\mathbf{d}V$ is the external differential of V (Misner, Thorne and Wheeler 1972).

The work of **F** depends only on the position (Abreu 1987). That is since V depends only on the position coordinates – height, in the case of the piston – the work of **F** depends only on the final and inicial heights.

If $\mathbf{F} = -\mathbf{d}V$ is the only force acting upon mass m, and considering that $dW = -dV = dE_{cin} = dT$, we have

$$dT + dV = 0 \tag{15}$$

If the internal energy U is considered, we can define a *dissipative force* (see 1.1) and obtain

$$dT + dV + dU = 0, \tag{16}$$

$$dW_{total} = dW + dW_{diss.} = dT, \tag{17}$$

$$dW = -dV, \tag{18}$$

and

$$dW_{diss.} = dT + dV_{diss.} = -dU. \tag{19}$$

Between two equilibrium points we have

$$W = -W_{diss.} = \Delta U. \tag{20}$$

The mentioned controversy will now be generically characterized.

Let us consider an entity in general, which we shall call "force", **f**, and its work dW. If we take the energy E which in any transformation considered is related to "force" **f**, we can always write

$$dE = dW + dQ, \tag{21}$$

it sufficing, for the purpose, to define entity dQ as what is lacking in work, dW, to obtain the energy variation dE. The situation is similar to the one previously referred to when we were dealing with the concept of **gorce**. For the same reason we are going to call this entity **gheat** ...

Obviously, if the "force" has physical meaning and is conveniently related to the energy variation, entity dQ has physical meaning.

As it will be verified, this is precisely what happens in the analysis we shall now proceed to make for variable mass systems, both in the classical and in the relativistic formulation (Abreu 1983).

If the mass is constant, we find that

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dT} = m\mathbf{a}\,, \tag{22}$$

and therefore

$$\mathbf{v}.\frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) = \mathbf{v}.\mathbf{F} \tag{23}$$

or

$$\frac{d}{dt}[(1/2)mv^2] = \mathbf{v}.\mathbf{F} \tag{24}$$

By integrating (23) we can write

$$(1/2)mv_2^2 - (1/2)mv_1^2 = W. \tag{25}$$

Copeland rightly calls attention (Copeland 1982) to the fact that (25) is usually rewritten in the form

$$(1/2)m_2v_2^2 - (1/2)m_1v_1^2 = W - Q, \tag{26}$$

and that (26) is not a solution for (24) because the mass not being constant, Force F, with physical meaning, is not related to the momentum by

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}\,. \tag{27}$$

Copeland is right, even if equation (26) is formally defined, if we define *gorce* ("force") by (27) and *gheat* ("heat") by (26).

In fact, in (3), as previously seen,

$$\mathbf{F} + \mathbf{u}\,\frac{dm}{dt}$$

does not possess the meaning of force.
From (3) we obtain

$$\mathbf{v}.\left(\frac{d}{dt}\right)(m\mathbf{v}) = \mathbf{v}.\mathbf{F} + \mathbf{v}.\mathbf{u}\left(\frac{dm}{dt}\right) \tag{28}$$

or

$$m\mathbf{v}.\frac{d\mathbf{v}}{dt} + v^2\frac{dm}{dt} = \mathbf{v}.\mathbf{F} + \mathbf{v}.\mathbf{u}\left(\frac{dm}{dt}\right) \tag{29}$$

But

$$\frac{d}{dt}\,[(1/2)m\mathbf{v}.\mathbf{v}] = m\mathbf{v}.\left(\frac{d}{dt}\right)\mathbf{v} + (1/2)\,v^2\left(\frac{dm}{dt}\right) \tag{30}$$

or

$$\frac{d}{dt}(1/2mv^2) = \mathbf{v}.\mathbf{F} + \mathbf{v}.\left[(\mathbf{u} - (1/2)\mathbf{v})\left(\frac{dm}{dt}\right)\right]. \tag{31}$$

By integrating

$$(1/2)m_2v_2^2 - (1/2)m_1v_1^2 = W + \left[\mathbf{v}.\{\mathbf{u} - (1/2)\mathbf{v}\}\left(\frac{dm}{dt}\right)\right] \tag{32}$$

where Copeland writes

$$W = \mathbf{v}.\mathbf{F}$$

where **F** is the force due to the gravitational field.
If we compare (32) with (26), we obtain

$$Q = -\int[\mathbf{v}.(\mathbf{u} - (1/2)\mathbf{v})]\,dm, \tag{33}$$

"but this is not quite true", says Copeland, since

$$\frac{d}{dt}\left[(1/2)mv^2\right] = \mathbf{v}.\mathbf{F} + (1/2)u^2)\,\frac{dm}{dt} - (1/2)(\mathbf{u} - \mathbf{v})^2\,\frac{dm}{dt}, \tag{34}$$

and (32) becomes

$$(1/2)m_2v_2^2 - (1/2)m_1v_1^2 = W + \int(1/2)u^2dm - \int(1/2)(\mathbf{u} - \mathbf{v})^2dm. \tag{35}$$

Copeland introduces **his** notion of heat

$$Q = \int(1/2)(\mathbf{u} - \mathbf{v})^2dm, \tag{36}$$

which corresponds the the kinetic energy of the beam on the piston frame and which, because the beam is stopped (absorbed) by the piston, is transformed into "heat" (*kinetic energy lost by the accrued mass as it comes to rest* (Copeland 1983)), writing (35) in the form

$$\Delta T = W + \int(1/2)\,u^2dm - Q. \tag{37}$$

The term $\int(1/2)\,u^2dm$ corresponds to the kinetic energy of the beam on the laboratory frame which "disppears" on this frame since dm is absorbed by the piston.
In the analysis previously developed on 1.1 we verified that the superposition of an emitted beam and of an absorbed beam gives rise to a *dissipative force* which satisfies equation

$$\Delta T = W + W_{diss.} \tag{38}$$

Since $\Delta T + \Delta V + \Delta U = 0$,

and

$$W_{diss.} = -\Delta U, \tag{39}$$

we see that $W_{diss.}$ corresponds to $(1/2)u^2dm$ of the emitted and of the absorbed beam, i.e., to the variation of the gas energy on the laboratory frame.

This term with energetic meaning corresponds to affirming the dissipation of gravitational energy into internal energy (heat) of the gas and not to the variation of internal energy of the piston (Abreu 1985).

In this situation, that of the piston, it becomes obvious that

$$W_{total} = \Delta T$$

and that in Copeland's analysis, only the force due to the field is introduced in W.

IN CONCLUSION

The expression of the "1st Principle" dE = dW + dQ is a tautology, reason why the physical interpretations which are attributed to it **are not equivalent** and some of them are incorrect.

REFERENCES

[1] Feynman, R. Leighton, R. Sands, M. The Feynman Lectures on Physics (Addison-Wesley, Reading) Vol.I, 12-1 (1976).

[2] Sommerfeld, A. Mechanics, (Academic Press, New York), 5 (1966).

[3] Abreu Faro, M. and Abreu, R. A one dimensional model of irreversibility, Relatório Interno, CEL 4, IST (1987).

[4] Abreu, R. Técnica n.º único, p. 15(a), 35(b), 65(c), 69(d) (1993).

[5] Misner, C.W. Thorne and Wheeler, J.A. Gravitation (W.H. Freemnn and Company, New York), 59 (1970).

[6] Abreu, R. Técnica1, 50 (1987).

[7] Copeland, J. Am. J. Phys. 50, 7 (1982).

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

PROGRAMAS COMUNITÁRIOS

	DATAS LIMITE
BRITE / EURAM III - IMT	15 - 03 - 1995
TECNOLOGIAS DA INFORMAÇÃO - IT	15 - 02 e 15 - 03 - 1995*
TECNOLOGIAS PARA OS SERVIÇOS AVANÇADOS DE COMUNICAÇÃO - ACTS	15 - 03 - 1995
NORMAS. MEDIÇÕES E ENSAIOS - SMT	15 - 03 e 19 - 04 - 1995*
FORMAÇÃO E MOBILIDADE DE INVESTIGADORES - TMR	31 - 03, 12 - 04 e 15 - 05 - 1995*
ENERGIAS NÃO NUCLEARES (JOULE E THERMIE)	24 - 03 - 1995
COOPERAÇÃO COM PAÍSES TERCEIROS E ORGANIZAÇÕES INTERNACIONAIS - COOP	a publicar
BIOTECNOLOGIA - BIOTECH	24 - 03 - 1995
BIOMEDICINA E SAÚDE - BIOMED II	15 - 03 - 1995
APLICAÇÕES TELEMÁTICAS DE INTERESSE COMUM - TELEMATICS	31 - 01 e 15 - 03 - 1995*
AMBIENTE E CLIMA	27 - 04 - 1995
AGRICULTURA E PESCAS - AIR	15 - 03 - 1995
ALFA	31 - 01 - 1995
CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS MARINHAS - MAST	13 - 02, 15 - 03 e 3 - 04 - 1995*
CAPITAL HUMANO E MOBILIDADE	15 - 03 - 1995
TRANSPORTES	15 - 03 - 1995

* Depende do tipo das propostas ou do domínio científico.
Informação suplementar poderá ser solicitada directamente ao GIRE.

INFORMAÇÕES:

GIRE-GABINETE DE INFORMAÇÃO E DE APOIO ÀS RELAÇÕES COM O EXTERIOR

TEL. 841 75 54 (Das 10:30h às 12:30h e das 14:30h às 17:00h)

BIBLIOTECA I.S.T.

OS SISTEMAS DE VÁCUO, DE LIMPEZA DA CÂMARA E DE INJECÇÃO DE GÁS DO TOKAMAK ISTTOK[1]

C.A.F. Varandas, C. Freitas, V. Prego, A. Soares, B. de Groot+, F.M. Dias [2], B.B. Carvalho, J. Sousa, H. Fernandes, S. Magalhães e J.A.C. Cabral [2]

Associação EURATOM/IST - Centro de Fusão Nuclear

+Associação EURATOM/FOM-Rijnhuizen

SUMÁRIO

Neste trabalho descrevem-se os sistemas do tokamak ISTTOK usados no condicionamento da câmara de vácuo e na injecção de gás.

ABSTRACT

The systems of the tokamak ISTTOK for conditioning of the vacuum chamber and gas injection are described.

1. INTRODUÇÃO

A existência de impurezas no interior da câmara de vácuo dos "tokamaks" constitui uma das mais importantes limitações à melhoria dos valores obtidos para o parâmetro de Lawson [1]. De facto, as impurezas conduzem ao aumento das perdas de energia por radiação, ao aumento da resistividade do plasma, ao aparecimento de instabilidades e à existência de disrupções.

A diminuição do nível de impurezas no interior dos "tokamaks" consegue-se através, nomeadamente, da: (i) escolha de materiais apropriados para a construção da câmara de vácuo e dos limitadores da coluna de plasma; (ii) utilização de sistemas de vácuo (bombas turbomoleculares e sistemas criogénicos) que permitam obter pressões residuais inferiores a 10^{-8} torr; (iii) implementação de um sistema de confinamento da coluna de plasma por um diversor, criado por um campo magnético poloidal, localizado; (iv) existência de processos de condicionamento da parede interior da câmara de vácuo (aquecimento óhmico e por descargas de rádio-frequência, boronização e cobertura com berílio); e (v) injecção de gás (normalmente, hidrogénio ou deutério) com grau de pureza elevado.

Neste trabalho descrevem-se os sistemas usados no condicionamento da câmara de vácuo do "tokamak" ISTTOK [2]. Esta câmara está dividida em dezasseis secções flexíveis, muito finas (espessura da ordem de 0.15 mm), construidas em "inconnel", ligada por secções rígidas, feitas em aço inox. Estas secções são utilizadas para a inserção dos pórticos de ligação dos sistemas de vácuo e de injecção de gás, dos diagnósticos, dos limitadores e das antenas dos sistemas de micro-ondas usados no aquecimento auxiliar e na geração não-indutiva de corrente. O toro possui 46.0 cm de raio maior, 8.5 cm de raio menor e 60 litros de volume. A coluna de plasma tem um diâmetro da ordem de 16 cm, definido por dois limitadores construídos em aço inox. Nas secções 2 a 4 são descritos os sistemas de vácuo, de limpeza da câmara e de injecção de gás. A secção 5 contém a descrição do sistema usado no controle dos dispositivos atrás referidos. Os resultados experimentais e as conclusões são apresentados nas secções 6 e 7.

---

[1] Comunicação apresentada na "8.ª Conferência Nacional de Física", Vila Real, de 15 a 18 de Setembro de 1992.

[2] Pertence, também, ao Centro de Electrodinâmica da Universidade Técnica de Lisboa.

2. SISTEMA DE VÁCUO

O sistema de vácuo principal (Fig. 1) é constituído por uma bomba rotativa e por uma bomba turbomolecular, de levitação magnética, com a velocidade de bombeamento de 500 l/s. O sistema escolhido possui as seguintes características principais: pequenas dimensões, ausência de ruído e de lubrificação e possibilidade de funcionamento com o seu eixo orientado em qualquer direcção e em campos magnéticos intensos.

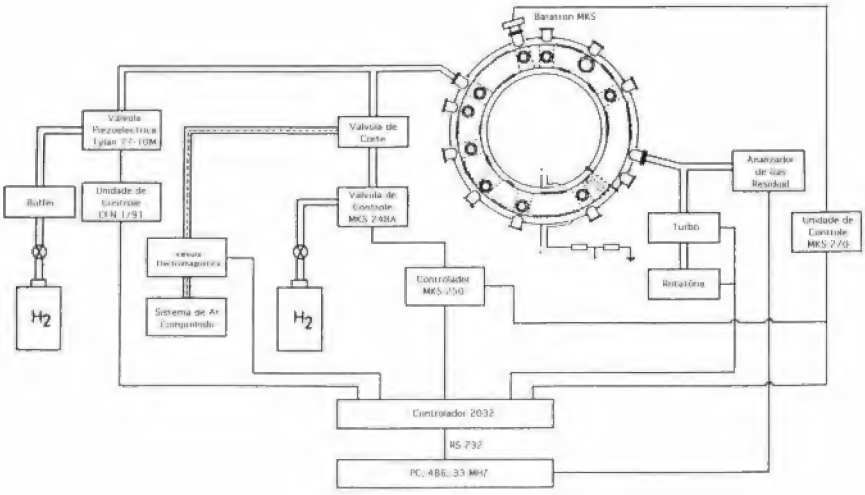

Fig. 1 Desenho esquemático dos sistemas de vácuo e de injecção de gás

Alguns diagnósticos possuem sistemas de vácuo auxiliares, constituídos por bombas turbomoleculares convencionais, com a velocidade de bombeamento de 50 l/s (no diagnóstico de raios-X e no reflectómetro de micro-ondas) e de 500 l/s (no analisador da deflexão de um feixe iónico), com os respectivos escapes ligados a uma bomba rotativa.

A medição da pressão no interior das câmaras de vácuo é feita com cabeças Pirani e de ionização, dos tipos passivo e activo. A análise dos gases residuais é obtida com um manómetro especial equipado com uma cabeça de rádio-frequência e com um espectrómetro de massa. Durante as descargas, a pressão é medida através de um manómetro de capacidade.

3. SISTEMA DE LIMPEZA DA CÂMARA

A limpeza da parede interior da câmara é feita através do aquecimento óhmico directo das suas secções rígidas e, adicionalmente, pela acção de um plasma. A temperatura máxima é da ordem dos 150°C. O aquecimento óhmico é feito com mantas eléctricas ligadas directamente à rede pública monofásica. Um plasma ténuo é criado através da aplicação de rádio-frequência (1.7 MHz, 300 W) aos limitadores. Descargas indutivas de baixa corrente (400 A) são depois produzidas pela ligação de tensão alternada (50 Hz) ao primário (20 espiras) do transformador, num campo magnético toroidal de baixa intensidade (375 Gauss). A Fig. 2 apresenta um diagrama esquemático dos vários componentes do sistema de limpeza da câmara.

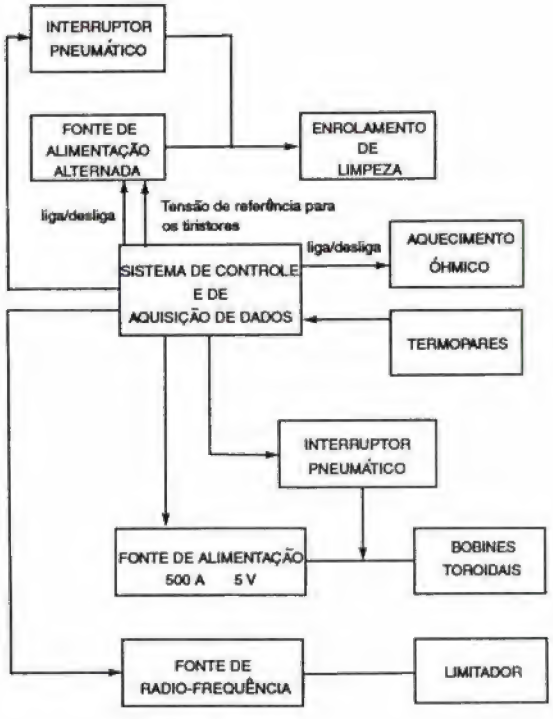

Fig. 2 Representação esquemática do sistema de limpeza da câmara

A energia eléctrica necessária à criação indutiva do plasma é obtida a partir da rede pública monofásica, com o paralelo de dois tiristores ligados em série entre a alimentação e o enrolamento do primário. Este dispositivo, através da supressão de uma percentagem variável dos ciclos da rede, controla a energia que é fornecida ao plasma e, consequentemente, às paredes da câmara.

A corrente que alimenta as bobines do solenoide toroidal é fornecida por uma fonte de alimentação de 500 A, 5 V.

O sistema de limpeza da câmara funciona durante dois a cinco dias, após cada abertura da câmara, e durante uma a duas horas, antes de cada sessão de descargas.

4. SISTEMA DE INJECÇÃO DE GÁS

A injecção de gás no "tokamak" ISTTOK é feita através de um sistema contínuo e de um sistema pulsado ("puffing") (Fig. 1). O primeiro destina-se a assegurar que a pressão no interior da câmara está estabilizada antes do início da descarga e que tem um valor adequado à corrente que se pretende obter no plasma. A função do segundo sistema é a de controlar a pressão durante a descarga através da injecção rápida de pequenas quantidades de gás.

O sistema contínuo é constituído por uma válvula pneumática de corte, situada perto da flange de admissão de gás, e por uma válvula electromagnética de fluxo variável, situada a cerca de 2 m do "tokamak" de modo a evitar a influência do campo magnético toroidal no seu funcionamento. A abertura desta válvula é controlada por uma unidade que procede à comparação do valor da pressão lido por um manómetro de capacidade e o valor de referência que lhe foi previamente fornecido.

O sistema pulsado é constituído por uma válvula piezoeléctrica, de abertura rápida (1 ms), controlada por um gerador de impulsos com amplitude (0-150 V), duração e tempo entre impulsos variáveis.

A definição dos parâmetros de funcionamento destes dois sistemas pode ser feita manualmente ou através de sinais fornecidos pelo " Sistema de Controle e de Aquisição de Dados" .

5. CONTROLE DE OPERAÇÃO

O controle de operação dos sistemas atrás descritos e o tratamento da informação recolhida são feitos por um controlador comercial (EDWARDS, Controller 2032) ligado a um computador pessoal, IBM compatível, através de uma interface RS-232. Este conjunto está ligado aos restantes polos do "Sistema de Controle e Aquisição de Dados" através de uma rede ethernet, fina, controlada por um servidor NOVELL, correndo TCP-IP [3].

O controlador possui uma unidade inteligente (processador INTEL 8085, 6.35 kbyte de memória RAM, 8.19 kbyte de EEPROM, 48 kbyte de EPROM e um compilador da linguagem própria EVPL (Edwards Vacuum Programme Language)) e está equipado com cinco módulos com as seguintes finalidades: dois para medição de pressões, um para medição de temperaturas, um para conversão digital-analógica e um para entradas e saídas digitais.

Os módulos usados na determinação da pressão no interior das câmaras de vácuo permitem ligar duas cabeças pirani, uma de ionização e uma de capacidade. Cada uma das entradas pirani (ionização) pode ser ligada até sete (quatro) cabeças, através de hardware desenvolvido no CFN, controlado por linhas de entrada/saída. Este conjunto permite fazer medidas sucessivas de pressão, em vários pontos da câmara de vácuo, com um tempo de resposta da ordem de 1 s.

As duas entradas do módulo para medição de temperaturas são usadas, respectivamente, no controle das temperaturas das secções rígidas da câmara, durante a operação do sistema de limpeza, e das bobines toroidais, durante a operação do "tokamak".

O módulo de conversão digital-analógica possui quatro saídas (0-10 V, 8 bit), usadas na definição dos valores das tensões dos dois bancos condensadores, da corrente da fonte toroidal e da pressão de referência para o sistema de injecção de gás.

O módulo de entradas e saídas digitais permite tempos de comutação da ordem de 1 s e possui 16 canais de entrada, isoladas opticamente, e 48 canais de saída. As entradas são usadas no controle de segurança e como realimentação. Os canais de saída estão implementados com relés, conversores pneumáticos e fichas ópticas. Estes dispositivos permitem comutar os interruptores de potência, as máquinas eléctricas e as válvulas de gaveta e, ainda, gerar sinais lentos de disparo.

6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A pressão final no interior da câmara de vácuo é da ordem de 10^{-9} torr, à saída da bomba turbomolecular principal, e de 2×10^{-7} torr, num tubo de comprimento igual a 70 cm ligado à parte superior do "tokamak" no lado oposto ao sistema de vácuo. Este tubo é usado para diminuir a influência do campo magnético toroidal na cabeça de ionização. A Fig. 3 apresenta um gráfico obtido com o analizador de gases residuais.

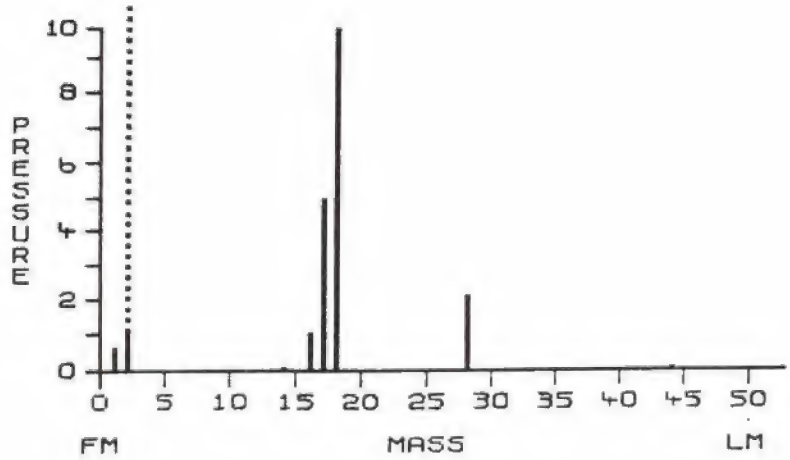

Fig. 3 Espectro de pressões dos gases residuais em função da massa atómica

A aplicação de rádio-frequência aos limitadores conduz, para certos intervalos da pressão no interior da câmara, à obtenção de descargas no visível. Os plasmas assim criados, em atmosferas de Argon ou Hidrogénio, são caracterizadas por temperaturas electrónicas (T_e) da ordem dos 4.8 a 8.5 eV e densidades (n_o) entre 0.6 x 10^{14} e 2.3 x 10^{14} m^{-3}, para potências de rádio-frequência entre 100 e 300 W à saída do gerador. T_e e n_o foram obtidos a partir das características de uma sonda de Langmuir situada na periferia da coluna de plasma.

A Fig, 4 apresenta a variação temporal da corrente de plasma associada à operação do sistema de limpeza da câmara. Esta corrente foi medida com uma bobine de Rogowski [1,4] ligada, através de um integrador activo (Fig. 5), a um conversor analógico-digital (333 kHz, 12 bit, 8 kbyte). A análise desta figura permite concluir que são geradas correntes de plasma, com intensidades da ordem dos ± 400 A, durante curtos intervalos de tempo (2 ms) correspondentes aos instantes em que o módulo da tensão da rede é superior ao valor necessário para a geração da corrente de plasma. Dois picos consecutivos de corrente de sinais contrários estão separados por 10 ms, correspondentes a meio período da tensão da rede.

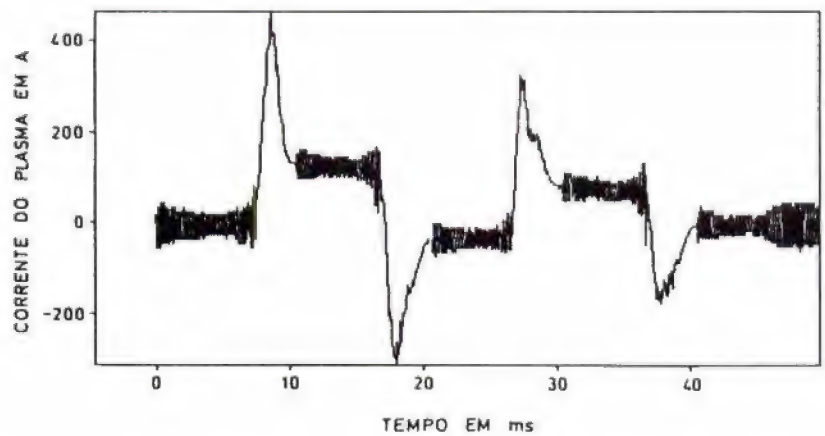

Fig. 4 Variação no tempo da corrente de plasma, obtida durante a operação do sistema de limpeza da câmara.

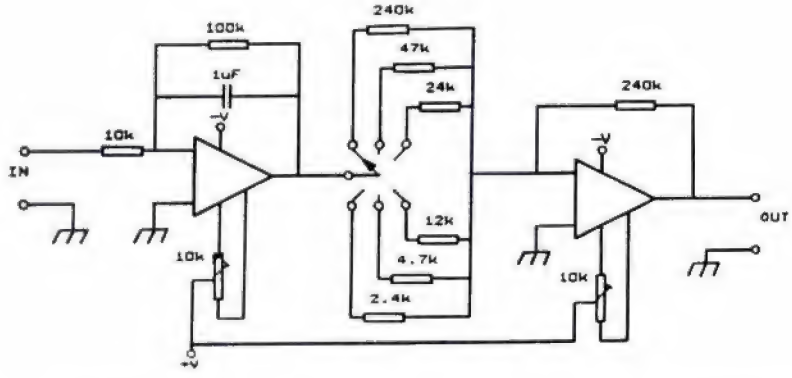

Fig. 5 Diagrama esquemático do integrado activo usado na medição da corrente de plasma

O integrador activo utilizado permite seleccionar um ganho dinâmico que varia de 100 a 10.000 sendo empregues amplificadores operacionais de pequeno "offset" e cuja variação com a temperatura é mínima. Atendendo ao curto tempo da amostragem (40ms), o valor da correcção devido ao integrado não ser ideal é inferior a 7.5%.

7. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais já obtidos na operação indutiva do tokamak ISTTOK (descargas com duração da ordem dos 50 ms, correntes de plasma de cerca de 8 kA, densidade máxima da ordem de 8 X 10^{18} m^{-3} e temperaturas iónica e electrónica aproximadamente iguais a 300 eV) permitem concluir que a pressão residual e o processo de condicionamento da câmara descrito neste trabalho são adequados à obtenção de plasmas com parâmetros internos próximos dos valores teóricos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do "Projecto ISTTOK", o qual tem sido subsidiado pelo "Instituto Superior Técnico", "Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica" e "European Atomic Energy Community".

REFERÊNCIAS

[1] J. Wesson (1987) "Tokamaks", Clarendon Press, Oxford.

[2] C.A.F. Varandas et al. (1991) "The tokamak ISTTOK", 1.º Congresso Brasileiro de Física dos Plasmas", Santos, Brasil, Volume I, pág. 275.

[3] C.A.F. Varandas et al., "The ISTTOK Control and Data Acquisition System", proceedings do "17th Symposium on Fusion Technology", Roma, 14 a 18 de Setembro de 1992.

[4] TFR Team (1978) Nuclear Fusion 18, 5, 647.

TÉRMICA DE EDIFÍCIOS: UMA SOLUÇÃO INTEGRADA PARA DISTINTOS UTILIZADORES

J.M.S. Dionísio,
Departamento de Engenharia Mecânica, IST, UTL

SUMÁRIO

O presente artigo descreve o desenvolvimento de uma aplicação que associa sistemas de desenho para arquitectura com modelos numéricos para simulação do comportamento térmico de edifícios. Das várias características funcionais do modelo, evidenciam-se a alternância entre diferentes áreas e níveis de conhecimento, a integração dos vários módulos e a simulação interactiva. É dada ênfase à integração entre cálculo e visualização dos resultados como solução efectiva para ultrapassar as limitações de comunicação entre ambos os domínios, arquitectura e engenharia, em termos de impacte ambiental e conforto térmico.

ABSTRACT

This paper focus on the development of an application that integrates commercially available CAD systems for architecture and numerical computational methods for the simulation of thermal behaviour of buildings. Features that allow switching between different fields of knowledge and expertise, the integrated set of facilities and the on-line feedback are outlined. It is demonstrated that integrated analysis and visualisation tools are an effective way to overcome communication limitations between distinct fields, e.g. architecture and engineering, especially in terms of environmental impact and thermal comfort.

INTRODUÇÃO

O cálculo das cargas térmicas de um edifício e o consequente dimensionamento dos sistemas de climatização primário e secundário sempre se revestiu de inúmeras dificuldades se considerarmos a simulação do fenómeno térmico para um regime variável de temperaturas interior e exterior dada a enorme quantidade de dados necessária dos quais grande parte são valores estimados. Devido a esta dificuldade, diversos modelos, mais ou menos simplificados, foram e continuam a ser desenvolvidos tendo em vista a identificação e análise das variáveis mais relevantes para o cômputo energético.

Dado o espectro das diversas aplicações existentes neste domínio pode afirmar-se, salvo pontuais excepções, que as novas tecnologias são essencialmente orientadas para a obtenção dos mesmos resultados com a particularidade dos tempos de cálculo serem reduzidos e a entrada de dados ser menos penosa. Escusado será dizer, as capacidades das novas máquinas, incluindo o domínio dos computadores pessoais, serão largamente subvalorizados se estas não forem dirigidas para novas e mais proficientes tarefas.

Durante a década de 80, uma ou outra aplicação emergiu neste domínio contrariando a tradicional estrutura formal orientada para o modelo matemático. O utilizador e a sua interacção com o modelo são factores que passaram a ser valorizados. O estado da arte tem agora consistido na forma mais racional e eficaz de transferir este conhecimento matemático e físico para a prática. A este facto certamente não é estranha a proliferação dos microcomputadores pessoais cada vez mais a preços acessíveis ao comum utilizador e com capacidades de cálculo ainda recentemente só existentes em sistemas tipo main-frame acrescido do potencial suporte gráfico, quer em hardware quer em software.

Para a disciplina de arquitectura, por exemplo, pode dizer-se, uma nova era começou. Não só o desenho assistido por computador (Computer Aided Drafting) veio criar novas expectativas e modificar o tradicional modelo de trabalho como também abriu caminho à denominada "visualização realista" [figura 1] com o acesso a técnicas de Rendering e Animação com todas as vantagens daí inerentes.

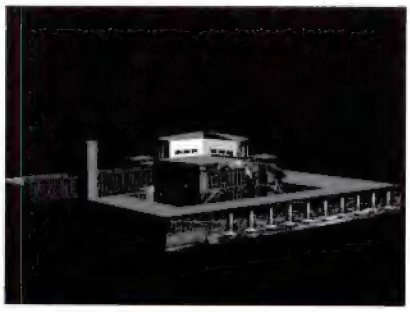

Fig. 1 Exemplo de uma "visualização realista" (rendering e texturas)

[1] Original submetido para pulblicação em

PROJECTO E SIMULAÇÃO: ARTE E/OU CIÊNCIA?

Em *Simulação*, os objectos representam entidades do mundo real pelo que qualquer tentativa de representar a realidade é uma forma de abstracção. A verdadeira representação da realidade é a realidade ela própria. A abstracção requere um conjunto base de regras e convenções. Quanto maior o nível de abstracção, maior o número de convenções [6].

Uma forma consistente de abstracção em arquitectura é o chamado modelo arquitectónico. É ponto assente que esta forma de abstracção é vital, em termos genéricos, para o uso das ferramentas informáticas pois, uma vez definidos os parâmetros e as regras do jogo, é possível estabelecer os canais de comunicação entre o computador e a realidade física que se pretende simular.

Todavia, *Projecto*, na total acepção da palavra, é suposto ser uma actividade híbrida que depende, para o seu sucesso, da interligação entre distintas disciplinas, no caso, arquitectura e engenharia, e estará provavelmente orientada para o fracasso se se identificar exclusivamente com uma delas. A solução passará, cada vez mais, por uma efectiva combinação de técnicas com o objectivo de solucionar um determinado problema de tal forma que seja possível integrar as melhores características de cada um dos domínios.

Com este cenário pode concluir-se que muito se pode fazer inclusivamente utilizando modelos e algoritmos já existentes se novas técnicas de comunicação forem desenvolvidas para promover e aperfeiçoar a interface homem-máquina. Uma proposta para uma solução integrada á seguidamente descrita.

STEPHANIE: OS MODELOS E SUA IMPLEMENTAÇÃO

– modelo matemático

o modelo matemático, propriamente dito, permite a simulação térmica horária de um edifício para as 8760 horas do ano (365 dias) tendo em conta um variado leque de parâmetros tais como: localização (p. ex. coordenadas terrestres, altitude), características climatológicas globais e por orientação, condições interiores de conforto, horários de funcionamento do sistema de iluminação, padrões de ocupação, propriedades térmicas das várias superfícies envolventes e interiores, etc.. A metodologia seguida pode também ser consultada em [2], [3].

– entidade activa

a estrutura de suporte assenta num conjunto de bases de dados relacional baseada em objectos elementares. Estes objectos são também denominados entidades protótipo e tornam-se activos por uso explícito do utilizador aquando da operação de ligação. Eles associam a componente geométrica e demais atributos externos de forma a conterem uma total descrição dos dados a si respeitantes. Cada ligação corresponde a uma cópia destas entidades protótipo a qual, pelos seus valores, se distingue das restantes. Cada elemento na base de dados é identificado por um campo numérico o qual, uma vez atribuído, jamais pode ser partilhado por outro elemento. Esta ligação pode ser destruída a qualquer instante pelo utilizador sem prejuízo das restantes ligações.

Entity: Underground Wall
Atributos:

1	área	[m2]
2	altura	[m]
3	largura	[m]
4	coordX	[m]
5	coordY	[m]
6	coordZ	[m]
7	construc	(palavra-chave)
8	tilt	(inclinação em graus)
9	Uefc	(coef. cond. térmica)
10	Space	(palavra-chave)
11	Link	(valor numérico)
12	Filename	(cadeia de caracteres)
13	...	

Fig. 2 Estrutura de uma entidade protótipo

BIBLIOTECA I.S.T.

– **fluxograma operacional**

as etapas principais para o processo simulativo são quatro. Segue-se uma breve descrição de cada uma e o correspondente esquema gráfico (figura 3).

1. Arquitectura

Distintos formatos CAD (p.ex. .DXF ou .DGN) são aceites. A aplicação permite igualmente a utilização de elementos previamente definidos em bibliotecas de símbolos (p. ex. equipamentos, mobiliário) que podem ser activados e incluídos no ficheiro de trabalho

2. Especificação

Definição da geometria (espaços) e ligação de cada elemento geométrico às estruturas protótipo residentes em base de dados. Esta estrutura inclui propriedades e relações entre outros elementos intrínsecas às classes com que interage.

Estes elementos, uma vez ligados à base de dados, fornecem ao sistema toda a informação necessária para reconhecimento da estrutura do edifício e informação a si associada.

Uma colectânea de dados geográficos, climáticos, definição de materiais, entre outros também previamente definidos, está acessível ao utilizador durante a simulação.

3. Análise

Para simulação em tempo real existe um conjunto de rotinas que permite ao utilizador avaliar rapidamente da qualidade do projecto do ponto de vista térmico. Para uma optimização, existe posteriormente a possibilidade de ligação, através de pequenas interfaces que reorganizam a informação existente e a apresentam no formato e sequência exigida por aplicações de cálculo externas sendo os resultados incorporados no sistema e disponíveis para a avaliação final.

4. Visualização

As potencialidades do sistema incluem um conjunto de funções gráficas para

- apresentação dos dados de entrada (p. ex. variação temporal de temperaturas)
- visualização simultânea da envolvente do edifício e a sua geometria interior
- navegação e visualização dinâmica dos resultados
- apresentação simultânea de imagens geradas por aplicações dedicadas à produção de imagens (p. ex. formatos TIF, RGB)

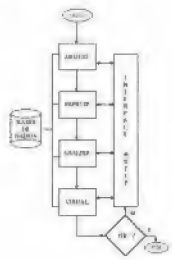

Fig. 3 Fluxograma operacional

O utilizador tem a possibilidade de interactivamente dialogar com o sistema nos vários níveis de evolução do projecto uma vez que a visualização dos resultados das simulações é realizada sobre o traçado geométrico do ficheiro de trabalho através de níveis de cor.

Três principais componentes serviram de base à implementação. São elas: modularidade, integração e facilidade de utilização.

Modularidade

Esta baseia-se na encapsulação dos diversos nós da cadeia operativa. Assim, o módulo correspondente às funções para desenho está separado do módulo para ligação às bases de dados o qual, por sua vez é independente do módulo de cálculo e do módulo de visualização;

Integração

No cerne do sistema estão as diversas bases de dados que definem e suportam a estrutura do modelo preservando as várias classes de

TÉCNICA, nº 3 DEZ. 94

instâncias e os denominados dados por omissão. Esta estrutura permite o armazenamento dos dados geométricos e não geométricos de todos os elementos ligados para além da informação mais genérica do projecto como as características climáticas do local, a definição do tipo de edifício, etc. Os diversos módulos, desenho, cálculo e visualização, comunicam entre si fazendo uso intensivo deste banco de dados;

Facilidade de utilização

A interface implementada apresenta um menu com um razoável conjunto de funcionalidades através de uma cascata de janelas de diálogo que, entre outras opções, tenta oferecer a possibilidade de manipulação dos diversos parâmetros associados com o conforto (higrometria e qualidade de ar), sem necessariamente obrigar ao entendimento do fenómeno físico em causa.

A SIMULAÇÃO

As potencialidades de uma simulação são tanto mais evidenciadas quanto maior a sua flexibilidade para solucionar os problemas que se propõem resolver. Tanto quanto possível, na aplicação descrita, a modelação está separada da simulação, de tal forma que diferentes membros da equipa de projecto possam concentrar-se nos seus objectivos sem que para tal, p. ex., tenham de depender directamente de outras áreas de competência. Os dados armazenados podem ser editados e alterados através das janelas de diálogo [figura 4].

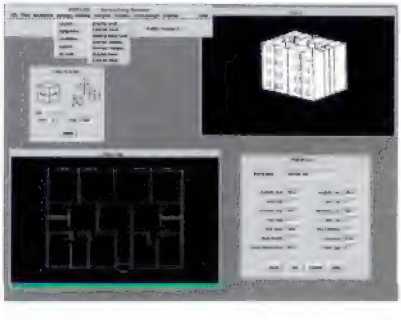

Fig. 4 Pormenor do ambiente de diálogo

Para além da possibilidade de elaborar relatórios finais descritivos (para ficheiro ou impressora) a visualização também é possível sob a forma gráfica quer a escolha seja elemento a elemento ou directamente à base de dados através de um filtro. O conceito expresso permite inferir informação sobre os elementos do ficheiro de trabalho sem abandonar a sessão [figura 5].

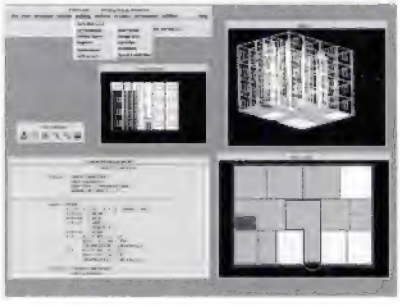

Fig. 5 Coexistência de dados e resultados

DISCUSSÃO E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Uma das componentes que faz com que a modelação de um edifício não seja tarefa simples é o seu comportamento dinâmico. Outra componente está relacionada com a complexidade dos próprios mecanismos de transferência de calor pelas suas características não lineares, acrescidos da sua interacção e dependência de parâmetros que, por sua vez, também são variantes com o tempo. As amálgamas de alternativas possíveis quando do início de um projecto não se compadecem de forma alguma com a procura de um novo e consistente padrão de apoio às suas decisões. Nestas ocasiões é necessário operar rapidamente e com uma margem de erro limitada. Desta forma é absolutamente compreensível que a tecnologia informática pode disponibilizar recursos fundamentais de apoio à decisão pela rápida exploração e análise de distintas alternativas.

A principal barreira ainda existente tem a ver com o uso efectivo das aplicações essencialmente devido à interface com o utilizador. Esta

deriva predominantemente do conflito entre a necessidade de um modelo que se pretende poderoso, compreensível e rigoroso de forma a adequadamente representar a complexidade do problema real enquanto, por outro lado, deve ser simples, explícito e intuitivo de forma a facilitar a interacção com o utilizador [6].

Neste campo a imagem pode desempenhar um papel de vital importância. A expressão popular "Uma imagem vale por mil palavras" não é vã e, principalmente no domínio do cálculo numérico, proporciona um meio de análise muito mais perceptível e abrangente em relação ao nível de complexidade do fenómeno [8].

As fases futuras de desenvolvimento incluem a integração de outras aplicações com o mínimo de alterações na estrutura de base e na interface com o utilizador. A dificuldade reside, para além da validação do modelo geométrico para o domínio bi- e tridi-mensional, em como flexibilizar a estrutura da base de dados de forma a que possa comportar diferentes modelos de cálculo vocacionados para a resolução de problemas específicos.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Prof. Dr. J. J. Delgado Domingos (STA/DEM/IST), a sua valiosa colaboração nos vários níveis de desenvolvimento do projecto.

REFERÊNCIAS

[1] Clarke, J. A. (1985). *Energy Simulation in Buildings*, Adam Hilger Ltd, Bristol and Boston

[2] Dionísio, J. M. S. et al. (1992). A CAD-based System for Air Conditioning in Buildings, *Proc. Workshop for Graphics Modelling and Visualization in Science and Technology*, Darmstadt, Springer Verlag

[3] Dionísio, J. M. S. (1993). STEPHANIE: A Simplified Approach to Energy Analysis in Buildings, accepted for *IBPSA 93*, Adelaide, Australia

[4] Dionísio, J. M. S. (1993). A Coupling Approach Between Visualization Tools and Building Energy Analysis, *Proceedings of VIDEA 93*, Southampton, Elsevier Science Publishers

[5] *DOE 2.1* (1984). Lawrence Berkeley Laboratory, USA

[6] Encarnação, J. L. et al. (1990). *Computer-Aided Design*, Symbolic Computation Series, Springer Verlag

[7] *ESP* (1990)., ESP Training Course Notes, University of Strathclyde, March 1990

[8] Foley et al. (1990). *Computer Graphics - Principles and Practice*, 2nd Edition, Addison-Wesley

Sobre o Autor

J. M. S. Dionísio é Assistente da Secção de Termodinânica Aplicada, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa e estudante de Doutoramento em Darmstadt, Alemanha, no Dep.^{to} Computação Gráfica.

aeist

Associação dos Estudantes do
Instituto Superior Técnico

Secção de Folhas

Somos especialistas em fotocópias de qualidade!

Fotocópias a cores e a preto.

Encadernações e plastificações.

Impressão rápida e entrega imediata.

Temos os melhores preços do mercado!

Contacte-nos!

Av. Rovisco Pais
1000 Lisboa

Tel.: 848 08 80
Fax: 848 40 14

DETECÇÃO DE SOLUTOS EM CROMATOGRAFIA IÓNICA – DETECÇÃO DIRECTA COM O DETECTOR ESPECTROFOTOMÉTRICO

J. Costa Pessoa,
Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico

SUMÁRIO

Faz-se uma revisão dos fundamentos da cromatografia iónica com detecção espectrofotométrica dando relevo especial aos aspectos essenciais determinantes na sensibilidade da detecção. Analisa-se o modo de detecção directa.

ABSTRACT

The basic principles of spectrophotometric direct detection in ion chromatography are revised focusing the factors that control sensitivity.

INTRODUÇÃO [1]

De uma forma genérica podem dividir-se os métodos espectroscópicos de detecção em cromatografia líquida em duas categorias: as técnicas espectroscópicas moleculares e as atómicas [2]. A espectroscopia molecular inclui a espectrofotometria de ultravioleta (UV) e visível (VIS), as técnicas de fotoluminescência (fluorescência e fosforescência) e a refractometria. As técnicas de espectroscopia atómica incluem as de emissão atómica e as de absorção atómica.

Nos detectores espectrofotométricos utiliza-se radiação ultravioleta ou visível. Os detectores espectrofotométricos de UV-VIS são os mais utilizados em cromatografia líquida e têm também uma gama de aplicações muito vasta em cromatografia iónica. Na realidade, a seguir aos detectores condutimétricos são estes os métodos de detecção mais importantes [2].

Do ponto de vista da instrumentação, um detector espectrofotométrico para HPLC é semelhante a um espectrofotómetro de UV-VIS vulgar. No entanto a célula tem características especiais. É uma célula de fluxo, e o seu desenho é muito importante para um bom desempenho do detector: o líquido deve passar rapidamente através da célula e o volume vazio desta deve ser pequeno, normalmente inferior a 10 μl. Como texto sobre aspectos práticos de concepção de um detector deste tipo recomenda-se a ref. [3].

Vai-se partir da premissa de que os princípios base da cromatografia iónica (CI) são conhecidos, para evidenciar apenas o que é fundamental para o objectivo a atingir neste trabalho, que é fazer uma revisão dos fundamentos de detecção espectrofotométrica aplicada à cromatografia iónica, dando relevo especial às questões relacionadas com a sensibilidade do método nos diversos modos de detecção em que é aplicado.

De acordo com a lei de Beer-Lambert tem-se que:

$$\log (I_0/I_T) = \varepsilon bC \qquad (1)$$

em que I_0 é a intensidade da radiação incidente na célula de fluxo, I_T a intensidade da radiação transmitida, A a absorvância, ε a absortividade molar (ou coeficiente de extinção) para o comprimento de onda da radiação incidente, C a concentração da espécie que absorve a radiação (frequentemente em mol/l) e b o percurso óptico.

Até que ponto um detector espectrofotométrico é sensível? Como se referiu na parte I [1] a sensibilidade do detector depende do ruído. Ora, se se admitir que para o comprimento de onda utilizado na detecção o eluente não absorve, o ruído restringe-se ao ruído intrínseco do espectrofotómetro, que nos instrumentos modernos bem desenhados é da ordem de 10^{-5} unidades de absorvância [4]. Assim, pode considerar-se que o limite de detecção será a concentração de soluto que origina um sinal de 2×10^{-5} unidades de absorvância.

TECNICA, n.º 3 DEZ 94

Sendo frequente os solutos terem absortividades molares da ordem de $10^5 l mol^{-1} cm^{-1}$, podendo-se usar o valor 1000 como sendo representativo da média, substituindo na equação (1) tomando b = 1 cm, obtem-se para o limite de detecção a concentração de 2×10^{-8}M. Admitindo ainda que a largura de uma banda cromatográfica é da ordem de 0.5 ml e que a sua forma é aproximadamente triangular, pode estimar-se um limite de detecção de 0.5 ng para um soluto com um peso molecular de 100 (ref. 4 - pág. 194), o que se pode considerar muito bom para um valor médio. Para solutos com absortividades molares superiores o limite de detecção poderá ser substancialmente melhor.

O detector espectrofotométrico permite uma grande flexibilidade na escolha da composição do eluente. Se o único constrangimento fôr este ser transparente para a radiação utilizada na detecção, há uma grande variedade de eluentes e concentrações possíveis na escolha da composição da fase móvel. Nomeadamente podem utilizar-se soluções relativamente concentradas de electrólitos, o que possibilita o uso de colunas com capacidades bastante maiores do que com outros métodos de detecção. Também é possível variar o pH da fase móvel e proceder a eluição com gradiantes, desde que a absorvância da fase móvel permaneça muito baixa. Do que se acabou de referir decorre que na CI com detecção espectrofotométrica não existe uma interdependência tão profunda entre o processo de separação e o de detecção, como sucede na CI com detecção condutimétrica [1].

Todas estas características fazem com que a CI com detecção espectrofotométrica seja uma técnica muito poderosa e versátil quando os solutos absorvem radiação UV ou VIS, sendo possível a análise de muitos aniões e catiões orgânicos e alguns inorgânicos. Se se considerarem ainda os métodos com detecção indirecta e aqueles em que se promove uma reacção pós-coluna do efluente da coluna com um reagente adequado e subsequente passagem no detector, resulta que praticamente todos os iões podem ser analisados com o detector espectrofotométrico.

Os métodos de detecção espectrofotométricos utilizados em cromatografia iónica podem ser divididos em dois grupos distintos:

- os métodos em que o detector está colocado logo a seguir à coluna, pelo que se faz uma medição directamente no efluente da coluna;
- os métodos em que, depois da coluna, o efluente passa a um reactor (reactor pós-coluna), onde os solutos vão estar envolvidos em reacções químicas que as vão alterar de forma adequada, passando em seguida ao detector.

Na fig. 1 apresentam-se em esquema as diversas unidades que constituem o cromatógrafo. No caso de não existir um reactor pós-coluna o bloco cor-

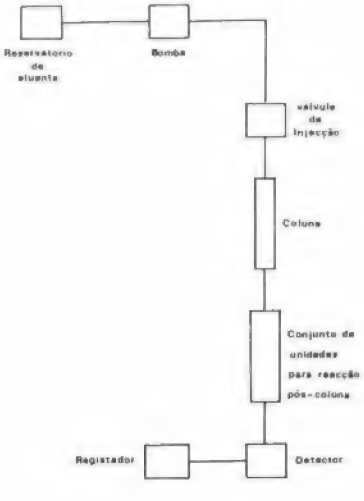

Fig. 1 Representação esquemática das unidades que constituem um cromatógrafo com detecção espectrofotométrica. No caso de não existir um reactor pós-coluna as diversas unidades que fazem parte deste bloco não existem.

respondente a estas unidades não existe. Os métodos em que se faz uma medição da absorvância directamente no efluente da coluna podem ainda ser divididos em (a) detecção directa e (b) detecção indirecta. Neste texto vão-se apenas abordar os métodos de detecção directa.

Quantificação da Resposta do Detector

A operação dos detectores espectrofotométricos em cromatografia iónica (CI) é diferente da utilizada em HPLC na separação de compostos orgânicos e a lei de Beer-Lambert é útil para a escolha de condições para a separação e detecção.

Vai-se considerar o caso da cromatografia aniónica em que o ião do eluente E^-, deriva do ácido fraco HE. Designando por F_E o grau de dissociação do eluente e por C_E a sua concentração total, ter-se-á:

$$[HE] = C_E(1 - F_E) \quad (2)$$

$$[E^-] = C_E F_E \quad (3)$$

A absorvância do eluente que passa no detector é devida às espécies HE e E^-, cujas absortividades molares são respectivamente ε_{HE} e ε_H. Neste caso o catião do eluente é H^+, que não absorve radiação; vai-se admitir que isto sucede em todos os casos. De acordo com a lei de Beer ter-se-á então:

$$A_{eluente} = [\varepsilon_E C_E F_E + \varepsilon_{HE} C_E (1 - F_E)]b \quad (4)$$

Na eluição de um soluto HS, que se dissocia para formar S^- com um grau de dissociação F_S, é retirada do eluente uma quantidade equivalente de E^-. A concentração de E^- durante a passagem da banda do soluto será então:

$$[E^-]_{durante\ a\ eluição\ do\ soluto} = C_E F_E - C_S F_S \quad (5)$$

e a absorvância:

$$A_{durante\ a\ eluição\ do\ soluto} = [\varepsilon_E (C_E F_E - C_S F_S) + \varepsilon_{HE} C_E (1 - F_E) + \varepsilon_S C_S F_S + \varepsilon_{HS} C_S (1 - F_S)]b \quad (6)$$

em que ε_S, ε_{HS} são as absortividades molares das formas dissociada e não dissociada do soluto e C_S a concentração total.

O sinal medido corresponde à diferença ΔA, entre a absorvância A durante a passagem do soluto no detector (eq. 6) e a que corresponde ao eluente (eq. 4):

$$\Delta A = A_{eluente} - A_{durante\ a\ eluição\ do\ soluto} = [\varepsilon_S C_S F_S + e_{HS} C_S (1 - F_S) - \varepsilon_E C_S F_S]b \quad (7)$$

Nos casos em que o soluto está totalmente dissociado (isto é, $F_S = 1$), que é a situação mais vulgar em cromatografia iónica, a eq.(7) simplifica-se:

$$\Delta A = [\varepsilon_S - \varepsilon_E)b\ C_S \quad (8)$$

Nos casos em que a eq. (8) é válida, verifica-se portanto que a variação de absorvância durante a passagem do soluto no detector é directamente proporcional à concentração do soluto, ao percurso óptico e à diferença entre as absortividades molares do soluto e do eluente.

A eq. (8) é aplicável quando os iões do eluente e do soluto têm a mesma carga. Num caso geral em que se tem um anião S^{x-}e um eluente E^{y-}, obtem-se [5,6]:

$$\Delta A = [\varepsilon_{Sx-} - (x/y)\varepsilon_{Ey-}]b\ C_S \quad (9)$$

A eq. (8) mostra que quando a absortividade molar do soluto é maior do que a do eluente, o valor de ΔA é positivo, estando-se a proceder a uma **detec-**

ção directa. Por outro lado, quando a absortividade do eluente é maior que a do soluto, o valor de ΔA é negativo, estando-se a proceder a uma **detecção indirecta**. A forma como aparecem as bandas nestes dois modos de detecção estão ilustradas na fig. 2

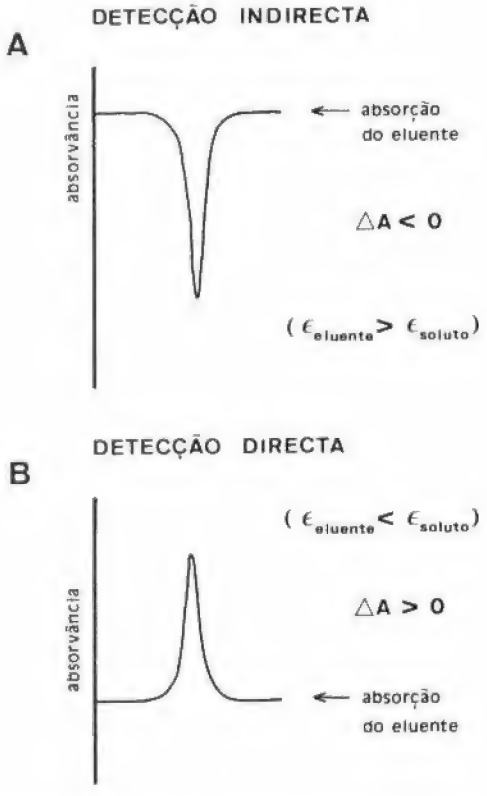

Fig. 2 Representação esquemática da detecção espectrofotométrica indirecta (A) e directa (B) em CI.

Para a análise de catiões também se pode obter uma equação equivalente à eq. (9), considerando um soluto S^{x+} e um eluente E^{y+}:

$$\Delta A = [\varepsilon_{S^{x+}} - (x/y)\varepsilon_{E^{y+}}]b\ C_S \qquad (10)$$

DETECÇÃO DIRECTA

Como já se referiu, este método de detecção espectrofotométrico baseia-se no aumento do sinal do detector, devido a um aumento da absorvância quando a banda do soluto passa na célula. Para que isto seja possível a absortividade molar do ião da amostra tem que ser superior à do eluente. Dever-se-á então escolher um comprimento de onda para o qual fique maximizada a diferença $\varepsilon_S - \varepsilon_E$, de preferência ter-se mesmo $\varepsilon_E = 0$.

Este método de detecção é particularmente eficiente para a determinação de iões orgânicos, especialmente os aromáticos, que absorvem muito no ultravioleta. Nestes casos podem usar-se como eluentes soluções de sais inorgânicos, que normalmente absorvem pouco para os comprimentos de onda utilizados.

No que diz respeito aos aniões inorgânicos, a maior parte não absorve a 254 nm (253.65 nm corresponde a uma das linhas de emissão fundamental das lâmpadas de mercúrio, pelo que é um comprimento de onda muito utilizado nos detectores espectrofotométricos). Os detectores que permitem chegar aos 210 nm já têm uma gama de aplicações bastante mais ampla.

Por exemplo, podem ser analisados: nitrato, nitrito, brometo, iodeto, bromato, iodato, sulfito, sulfureto, tiocianato, etc. Na tabela 1 dá-se uma ideia dos aniões que podem ser analisados por detecção directa, juntamente com os eluentes e comprimentos de onda adequados, bem como um valor aproximado para os limites de detecção que se podem ter na análise de cada um [2].

TABELA 1 Condições operacionais típicas para a detecção espectrofotométrica directa de alguns aniões por cromatografia iónica (da ref. 2, pág. 346)

Soluto(s)	Eluente	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção	Ref.
AsO_4^{3-}, AsO_2^{3-}	HCl	200	1.5 ppm	7
Br^-	K_2HPO_4	195	0.6 ng	8
Br^-	NaCl	214	50 ppb	9
BrO_3^-	CH_3SO_3H	205	50 ppb	10
BrO_3^-	Na_2ClO_4	210	50 ppb	11
BrO_3^-	Na_2CO_3/Na_2HCO_3	195	160 ppb	7
$C_2O_4^{2-}$	Tris/SO_4^{2-}	205	50 ng	12
Citrato	Tris/SO_4^{2-}	205	300 ng	12
Cl^-	CH_3/SO_3H	190	30 ppb	13
Cl^-	$NaClO_4$	190	3 ppb	14
ClO_2^-	$Na_2CO_3/NaHCO_3$	195	0.2 ppm	7
ClO_3^-	$Na_2CO_3/NaHCO_3$	195	4 ppm	7
CrO_4^{2-}	HNO_3, NaOH	365	< 1 ppb	15
Cr (III), Cr (VI) - EDTA	EDTA	350, 220	2 ppm	16
Complexos de Cr, Pt e Au	HCl	225	0.4 ppm	17
$HCOO^-$	CH_3SO_3H	190	20 ng	13
IO_3^-	$NaClO_4$	210	50 ppb	11
IO_3^-	$Na_2CO_3/NaHCO_3$	195	80 ppb	7
Complexos metálicos com EDTA	EDTA	210	5 - 70 ng	18,19
N_3^-	$Na_2CO_3/NaHCO_3$	195	0.3 ppm	7
NO_2^-, NO_3^-	NaCl	210	0.5 ppb	20
NO_2^-, NO_3^-	$NaClO_4$	200 - 209	0.2 - 1 ppb	14
NO_2^-, NO_3^-	$H_2PO_4^-/Cl^-$	214	0.01 mM	21
NO_2^-, NO_3^-	LiOH	214	5 ppb	22
Ácidos organoarsénicos	NaH_2PO_4	210	60 ppb	23
PO_4^{3-}	CH_3SO_3H	190	3000 ng	13
S^{2-}	Na_2CO_3/NaOH	215	1 ppm	24
$S_2O_3^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$	ClO_4^-, $H_2PO_4^-$	205	0.6 - 40 ppm	25
SCN^-	K_2HPO_4	195	2 ppb	26
$SeCN^-$	Na_2CO_3	195	0.4 ppm	7
SeO_3^{2-}	$Na_2CO_3/NaHCO_3$	195	0.5 ppm	7
SeO_3^{2-}	$Na_2CO_3/NaHCO_3$	195	15 ppm	7
SO_4^{2-}	CH_3SO_3H	190	3000 ng	13
SO_4^{2-}	$NaClO_4$	190	1000 ng	14

A observação da tabela 1 mostra que a maior parte dos iões inorgânicos absorvem radiação UV com λ>200nm, embora alguns (Cl^-, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^- e CN^-) não absorvam significativamente, excepto para comprimentos de onda muito baixos. Assim, a escolha de um comprimento de onda baixo, por exemplo 190 nm, permite o funcionamento do detector como um modo de detecção universal [2, 14]. Alternativamente podem escolher-se comprimentos de onda superiores de maneira a tornar o detector selectivo, minimizando ou eliminando-se interferências de iões que existem frequentemente nas amostras, tais como o Cl^- e SO_4^{2-}, ou mesmo permitindo o uso, como eluentes, de soluções contendo estes iões. A fig. 3 dá uma ideia do tipo de efeitos resultantes da variação do comprimento de onda de detecção. A 190

nm (A), todos os doze solutos contidos na amostra injectada são detectados, enquanto que a 210 nm, fig. 3 (B), a altura de todos os picos diminui, verificando-se ainda que o SeO_3^{2-} e o Cl^- quase não são detectados.

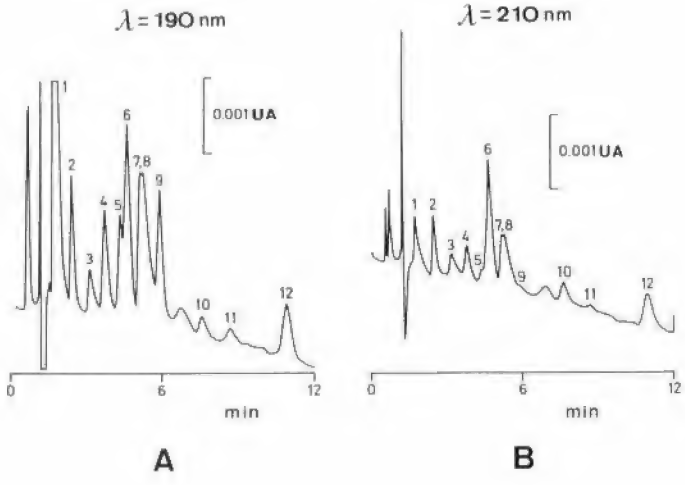

Fig. 3 Efeito do comprimento de onda na sensibilidade e selectividade da detecção espectrofotométrica directa em cromatografia iónica [28]. Coluna: Vydac 302 IC; eluente (0.8 ml/min): tampão fosfato a pH 3.7 (10 mM); volume injectado:100 µl.

Identificação dos solutos:

1- acetona (0.01%)	5 - selenito (1.6 ppm)	9- cloreto (5 ppm)
2- propionato (10^{-4}M)	6- arsenato (1.8 ppm)	10- nitrito (33 ppb)
3- butirato (10^{-4}M)	7- formato (10^{-4}M)	11- brometo (10 ppb)
4- lactato (10^{-4}M)	8- sucinato (10^{-4}M)	12- nitrato (44 ppb)

Com amostras "reais" normalmente evita-se trabalhar a comprimentos de onda inferiores a 200-210 nm, ou porque isso não é possível com os detectores de que se dispõe, ou pelas interferências dos componentes da matriz na banda do soluto que se pretende analisar, ou pelo nível de ruído que se obtém por o eluente também absorver.

Genericamente, quando se pretende analisar um componente minoritário que absorve no UV (ou VIS), que sai para tempos de retenção próximos de outro que existe em maior concentração mas que não absorve nessa gama de comprimentos de onda, a detecção espectrofotométrica pode ser utilizada com vantagem. Por exemplo, comparando com o detector condutimétrico na análise de aniões inorgânicos, o detector espectrofotométrico pode ter uma melhor selectividade e sensibilidade na análise de nitritos, nitratos e brometos [7, 27]. Na verdade, a detecção espectrofotométrica directa é utilizada com frequência na análise por CI de NO_2^- e NO_3^- [14, 20-22, 28-33], que têm absortividades molares relativamente elevadas.

Para os aniões que absorvem significativamente no UV a detecção directa é provavelmente o processo mais fácil e mais sensível de detecção dos solutos que absorvem radiação [34]. Como eluentes usam-se soluções que não absorvem (ou absorvem pouco) radiação desses comprimentos de onda, por exemplo: tampões de fosfato, citrato e de carbonato/bicarbonato e soluções de sais de cloreto, sulfato, perclorato e de alquilsulfonato [2, 34]. Normalmente utilizam-se colunas de baixa capacidade e frequentemente o detector é posto em série com um detector condutimétrico. Na figura 4 apresenta-se um exemplo de separação de ácidos carboxílicos com detecção directa a 210 nm. Os ácidos aromáticos absorvem fortemente no UV pelo que se podem usar comprimentos de onda substancialmente mais elevados e proceder-se com relativa facilidade a eluição com gradiantes.

TECNICA n.º 3 DEZ 94

BIBLIOTECA I.S.T.

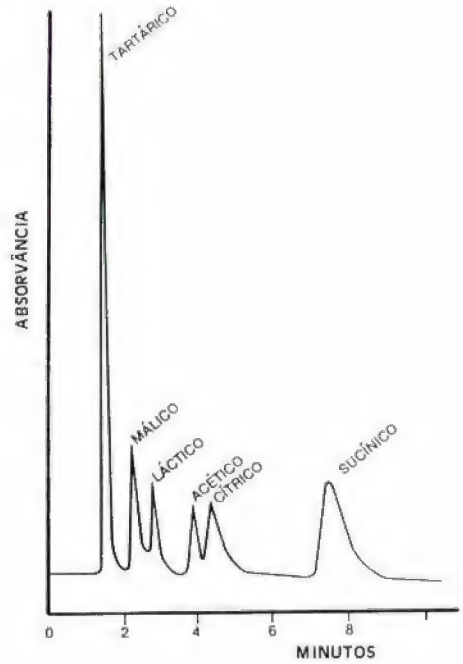

Fig. 4 Separação de ácidos carboxílicos com detecção espectrofotométrica directa a 210 nm. Coluna: PRP-X100 (250 x 4.1 mm); eluente: ácido sulfúrico (0.025 M) com pH ajustado a 2.3 com NaOH [34, 35].

Os catiões inorgânicos simples têm absortividades molares bastante baixas e normalmente não é possível a sua detecção espectrofotométrica directa. Para ser possível a utilização deste método há fundamentalmente três procedimentos:

1) adicionar um agente complexante, formando-se complexos aniónicos que absorvem no UV, utilizando-se colunas de permuta aniónica para a separação,
2) adicionar ao eluente um reagente que forma complexos corados que absorvem no visível, utilizando-se (normalmente) colunas de permuta catiónica para a separação,
3) adicionar ao eluente um ligando aniónico, formando-se complexos corados neutros que absorvem no UV ou visível, utilizando-se colunas de fase reversa para a separação.

Agentes complexantes que pertencem à primeira categoria são por exemplo, o Cl^-, F^-, Br^-, I^-, SCN^-, SO_4^{2-} e EDTA, sendo o Cl^- utilizado mais frequentemente, seguindo-se o EDTA [2, 34]. O Cl^- é muito útil pois dissolve a maior parte dos metais e forma complexos aniónicos que absorvem significativamente no UV. Deve ter-se em atenção que ataca o aço inox, pelo que as unidades do cromatógrafo que contactam com o eluente devem ser construídas com materiais adequados. Na ref. 34, págs. 26-27 existe uma tabela que inclui os máximos de absorção e as absortividades molares de 66 iões metálicos em HCl (6M). Os ε variam entre 110 e 68000 (normalmente entre 1000 e 10000) e no que respeita ao comprimento de onda da detecção para o conjunto dos iões metálicos, 225 nm parece ser o melhor compromisso entre a sensibilidade e a selectividade. Na fig. 5 apresenta-se um cromatograma ilustrando a separação de clorocomplexos numa coluna de permuta aniónica. Um dos problemas neste método é que alguns clorocomplexos são tão retidos pelas colunas que tem de se adicionar ClO_4^- ao eluente para aumentar o poder de eluição.

TÉCNICA, n.º 3 DEZ. 94

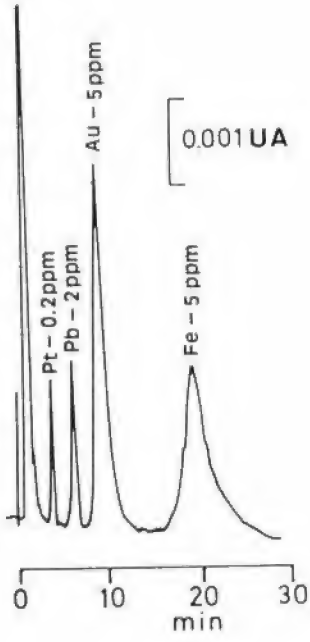

Fig. 5 Separação de clorocomplexos de alguns iões metálicos com detecção directa a 215 nm. Coluna: Dionex HPIC-AS5 (250 x 4 mm); eluente: HCl (0.30 M) e $NaClO_4$ (0.30 M). Os clorocomplexos de Pt (IV) e Au (III) são eluídos como aniões e os de Pb (II) e Fe (III) como catiões. Isto é possível pois a fase estacionária da coluna é do tipo peculiar com partículas de resina de permuta aniónica (de 0.1 µm de diâmetro) recobrindo de forma incompleta partículas de uma resina de permuta catiónica de 15 µm de diâmetro [36]. O cromatograma corresponde à injecção de 50 µl de uma solução contendo: Pt (0.2 ppm), Pb (2 ppm), Au (5 ppm) e Fe (5 ppm).

Na fig. 6 apresenta-se um cromatograma em que se exemplifica a separação e detecção simultânea de aniões e de complexos aniónicos de iões metálicos com EDTA. Os complexos absorvem fortemente a 210 nm, pelo que são analisados com boa sensibilidade. O eluente e o sulfato absorvem pouco a este comprimento de onda.

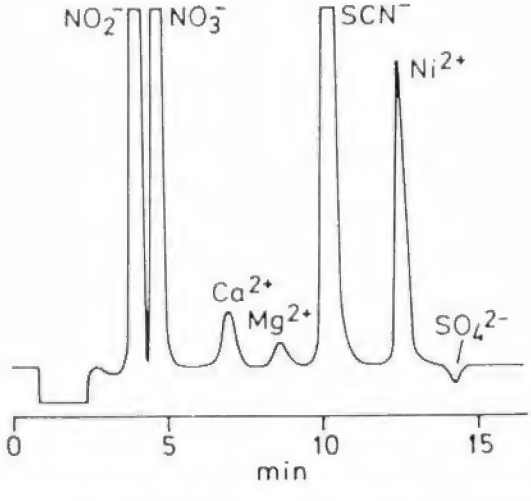

Fig. 6 Detecção espectrofotométrica directa a 210 nm de aniões e de complexos de iões metálicos com EDTA [18]. Coluna: TSKgel IC-Anion-SW a 30°C; eluente (1 ml/min): EDTA (1 mM) a pH=6. São possíveis separações semelhantes utilizando DCTA (ácido 1,2-diaminociclohexanotetracético) como agente complexante [19].

Como agentes complexantes que pertencem à 2.ª categoria têm sido utilizados entre outros o clorofosfonazo III (com ác. sulfosalicílico como eluente) [37], arsenazo III [38,39], alaranjado de xilenol [40] e o-cresolftaleína [41-43].

Os agentes complexantes que pertencem à 3.ª categoria formam complexos neutros que são separados em colunas de fase reversa C_8, C_{18} ou poliméricas. Como se referiu este texto restringe-se aos casos em que a separação envolve permuta iónica; para uma revisão sobre estas técnicas pode consultar-se a ref. 2, págs. 223-233.

Devido a limitações de espaço este texto também se restringiu aos casos em que se usam como fases estacionárias permutadores de iões e em que o mecanismo de retenção é o de permuta iónica. As aplicações às técnicas de cromatografia de exclusão iónica ("ion exclusion chromatography": que envolve predominantemente a retenção de solutos 'neutros') e de cromatografia de interacção iónica ("ion-interaction chromatography": que envolve a modificação de uma fase estacionária hidrofóbica, ex. fase reversa C_{18}, com um reagente adequado, convertendo-a numa superfície com características de permutador de iões), não foram abordadas. Pelas mesmas razões não foram mencionados os métodos de detecção por fotoluminescência.

BIBLIOGRAFIA

[1] Parte I deste trabalho: J. Costa Pessoa, Técnica, 1994, n.º 1, 63.

[2] P.R. Haddad e P.E. Jackson, "Ion Chromatography. Principles and Applications", J. Chromatogr. Library , vol. 46, Cap. 12, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[3] R. Blain, "Absorbance Detection", em "A Practical Guide to HPLC Detection", ed. por D. Parriot, Academic Press, 1993, págs.39-66.

[4] H. Small, "Ion Chromatography", Plenum Press, New York, 1989.

[5] R.C.L. Foley e P.R. Haddad, J. Chromatogr., 1986, **366**, 13.

[6] H. Small e T.E. Miller, Anal. Chem., 1982, **54**, 462.

[7] R.J. Williams, Anal. Chem., 1983, **55**, 851.

[8] M.E. Miller e C.J. Cappon, Clin. Chem., 1984, **30**, 781.

[9] Waters Ion Brief No. 88112.

[10] P.R. Haddad e P.E. Jackson, Food Tech. Aust., 1985, **37**, 305.

[11] Wescam Application #164.

[12] D.R. Jenke, J. Chromatogr.,1988, **437**, 231.

[13] G.P. Ayers e R.W. Gillett, J. Chromatogr., 1984, **284**, 510.

[14] L. Eek e N. Ferrer, J. Chromatogr., 1985, **322**, 491.

[15] Dionex Application Note 51.

[16] A.F. Geddes e J.G. Tarter, Anal. Lett., 1988, **21**, 857.

[17] D.T. Gjerde e J.S. Fritz, J. Chromatogr., 1980, **188**, 391.

[18] S. Matsushita, J. Chromatogr., 1984, **312**, 327.

[19] G. Schwedt e B. Kondratjonok, Fres. Z. Anal. Chem., 1989, **332**, 855.

[20] T. Okada, Bunseki Kagaku, 1987, **36**, 702.

[21] J. Osterloh e D. Goldfield, J. Liq. Chromatogr., 1984, **7**, 753.

[22] Waters Ion Brief No. 88111.

[23] M. Maruo, N. Hirayama, H. Wada e T. Kuwamoto, J. Chromatogr., 1989, **466**, 379.

[24] D.B. Easty e J.E. Johnson, Tappi, 1987, March, 109.

[25] I. Vins e L. Kabrt, Coll. Czech. Chem. Commum, 1987, **52**, 1167.

[26] Y. Michigami, T. Takahashi, F. He, Y. Yamamoto e K. Ueda, Analyst (London), 1988, **113**, 389.

[27] X. Tanaka, Bunseki Kagaku, 1982, **31**, T 106.

[28] R.G. Gerritse e J.A. Adeney, J. Chromatogr., 1985, **347**, 419.

[29] R.G. Gerritse, J. Chromatogr., 1979, **171**, 527.

[30] T. Kamiura e M. Tanaka, Anal. Chim. Acta, 1979, **110**, 117.

[31] P.E. Jackson, P.R. Haddad e S. Dilli, J. Chromatogr., 1984, **295**, 471.

[32] G. Schreiner, K.H. Kiesel, K.H. Gehlen e A. Fischer, Arch. Lebensmittelhyg, 1988, **39**, 49.

[33] F. Vlacil e I. Vins, Die Nahrung, 1985, **29**, 467.

[34] D.T. Gjerde e J.S. Fritz, "Ion Chromatography", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987.

[35] D.P. Lee, J. Chromatogr. Sci., 1984, **22**, 327.

[36] R.D. Rocklin, Anal. Chem., 1984, **56**, 1959.

[37] M. Zenki, Anal. Chem., 1981, **53**, 968.

[38] J.I. Toei, J. HRC & GC, 1987, **10**, 111.

[39] J.I. Toei, Chromatographia, 1987, **23**, 583.

[40] J.I. Toei, Chromatographia, 1987, **23**, 355.

[41] J.I. Toei, Analyst (London), 1988, **113**, 247.

[42] J.I. Toei e N. Baba, J. Chromatogr., 1986, **361**, 368.

[43] J.I. Toei, Fres. Z. Anal. Chem., 1988, 331, 735.

ist

Durante quase ano e meio, de Fevereiro de 1993 a Julho de 1994, Augusto Alves da Silva desenvolveu um projecto fotográfico sobre a vida no IST. Fotografou com total liberdade criativa as grandes construções e as pequenas obras; registou as aulas e os exames, o estudo nas bibliotecas e a investigação nos laboratórios bem como os lazeres nos espaços verdes e o desporto na Associação de Estudantes; observou a rotina dos registos e arquivos e também as impaciências da segurança; seguiu a carreira do estudante desde a humilhação das praxes ao caloiro até à alegria foguetória do finalista.

Com Introdução do Prof. Diamantino Durão e texto do Prof. Jorge Calado, *ist* é o resultado deste projecto: 172 páginas, 131 fotografias.

O livro será lançado no dia 19 de Janeiro de 1995, pelas 18 horas, na sala 011 do Centro de Congressos do Instituto Superior Técnico.

004.267398763

Instituto Superior Técnico
N.º 861
-BIBLIOTECA-

"Tecnologia e Sociedade"

ciclo de seminários

Seminários já realizados em 1994

seminário 1
"Transparência, gestão e valorização de Ciência e Tecnologia

Seminário 2
"Trabalho em equipa e dinâmica de grupo"

seminário 3
"Competitividade e limites à Competição"

Seminários a realizar em 1995

seminário 4 "Expo 98", Jan/1995

seminário 5 "Grandes Projectos de Engenharia Civil", o Metro e as Pontes sobre o Tejo, Fev/1995

seminário 6 "Grandes Projectos de Engenharia Aeroespacial", Satélites e aeronaves, Mar/1995

seminário 7 "Grandes Projectos de Tecnologia de Informação", Reconhecimento da Fala, e Multimédia, Abr/1995

seminário 8 "Grandes Projectos de Biotecnologia", Maio/1995

seminário 9 "Grandes Projectos na Indústria Automóvel" Jun/1995

seminário 10 "A ligação Universidade/Empresa e a Criação Empresarial", Jul/1995

ORGANIZAÇÃO:
CONSELHO DIRECTIVO
GAB. DE ESTUDOS E PLANEAMENTO

DIVULGAÇÃO:
GIRE - GABINETE DE INFORMAÇÕES E RELAÇÕES COM O EXTERIOR

MORADA:
AV. ROVISCO PAIS, 1 - 1096 LISBOA
TEL. 841 7000 FAX. 849 9242

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO